

普通高等教育地质矿产类规划教材

水文地球化学基础

沈照理　朱宛华　钟佐燊　编

地质出版社

普通高等教育地质矿产类规划教材

水文地球化学基础

沈照理　朱宛华　钟佐燊　编



地　质　出　版　社

（京）新登字085号

内 容 简 介

书中简明地介绍了水化学的基本理论及热力学计算方法；叙述了地下水化学成分的特征及其形成过程，以及地壳中水的地球化学循环的基本理论和概念；对地下水污染、地球化学环境与人体健康以及矿泉水等水文地球化学方面的实际应用问题，也作了概括的介绍。

本书为水文地质及工程地质专业的主要教材，对从事生产和科研的本专业及有关专业人员也有一定参考意义。

本书由孙杉主审，经地质矿产部水文地质课程指导委员会主任、副主任会议于1992年月讨论通过，同意作为高等学校教材出版。

普通高等教育地质矿产类规划教材

水文地球化学基础

地质矿产部教材编辑室编辑

沈照理　朱宛华　钟佐燊　编

责任编辑：屠涌泉

地质出版社出版

（北京和平里）

河北省香河县印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

开本：787×1092 1/16　印张：12.25 字数：288000

1993年5月北京第一版·1993年5月北京第一次印刷

印数：1—3700册　定价：5.65元

ISBN 7-116-01210-9/P·1024

前 言

水文地球化学的有关内容以前是放在《专门水文地质学》中讲授的。1980年7月在长春召开的地质部门院校修订教学计划会议上，把水文地球化学基础单列为一门课程，并安排在《专门水文地质学》之前讲授。1986年6月出版了新编的《水文地球化学基础》一书。根据1990年地矿部水文地质课程教学指导委员会的意见，并参考了上述《水文地球化学基础》一书多年使用中所提出的问题，重新编写出现在的《水文地球化学基础》。

本书编写时主要考虑到以下几点：(1)在保证有一定理论深度和最新学科信息的基础上，使内容更加具体，并增加了例题和习题，便于教员讲授及学生理解，使其既具有理论性也具有实用性；(2)删去原书内容重复和不适部分，使其既简明又具系统性，以便更适合本科的教学要求；(3)本书着重水文地球化学基础理论方面的阐述，在水文地球化学应用方面，鉴于其涉及的方面很广，不可能都单独成章详细阐述。因此，在第五章仅简明阐述三个方面的内容。至于水文地球化学应用其它方面的内容，读者在掌握本书基本理论的基础上，加上参阅其它有关书籍，就不难掌握了。

本课程在现行教学计划中的地位说明，它与《地下水动力学》课程性质一样，是地质院校四年制水文地质及工程地质专业本科生学完水文地质学基础后必修的专业基础理论课。它的学习，为专门水文地质学课程学习打下了基础。

本书的前言及绪言由沈照理执笔；第二、三、四章由朱宛华执笔；第一、五章由钟佐燊执笔，共同讨论后，由钟佐燊修改，沈照理定稿。此书稿由孙杉教授主审，并于1992年 月经地矿部水文地质课程指导委员会正、副主任会议审查，提出了宝贵意见，编者在此表示感谢。



目　录

前言
绪论……………………………………………………………………（ 1 ）
第一章　水化学基础……………………………………………………（ 5 ）
　第一节　溶解平衡……………………………………………………（ 5 ）
　　一、质量作用定律…………………………………………………（ 5 ）
　　二、化学平衡与自由能……………………………………………（ 6 ）
　　三、活度及活度系数………………………………………………（ 8 ）
　　四、地下水中的溶解-沉淀…………………………………………（ 10 ）
　第二节　碳酸平衡……………………………………………………（ 16 ）
　　一、电中性条件……………………………………………………（ 16 ）
　　二、水及弱酸的离解………………………………………………（ 16 ）
　　三、地下水中的碳酸平衡…………………………………………（ 17 ）
　第三节　地下水中络合物的计算……………………………………（ 26 ）
　　一、地下水中溶解组分的存在形式………………………………（ 26 ）
　　二、地下水中的络合物……………………………………………（ 26 ）
　　三、地下水中络合物的计算………………………………………（ 27 ）
　第四节　氧化还原作用………………………………………………（ 33 ）
　　一、氧化还原平衡基本原理………………………………………（ 33 ）
　　二、Eh-pH图的绘制………………………………………………（ 36 ）
　　三、地下水中的氧化还原反应……………………………………（ 41 ）
　第五节　吸附作用……………………………………………………（ 45 ）
　　一、吸附种类和吸附机理…………………………………………（ 45 ）
　　二、离子交换………………………………………………………（ 46 ）
　　三、阳离子交换质量作用方程……………………………………（ 50 ）
　　四、等温吸附方程…………………………………………………（ 55 ）
　　五、溶质迁移迟后方程……………………………………………（ 59 ）
　　思考题及习题………………………………………………………（ 59 ）
　　参考文献……………………………………………………………（ 60 ）
第二章　地下水化学成分的组成………………………………………（ 62 ）
　第一节　天然水的组成………………………………………………（ 62 ）
　　一、水的结构及特性………………………………………………（ 62 ）
　　二、天然水组成分类………………………………………………（ 65 ）
　第二节　天然水的化学特性…………………………………………（ 67 ）
　　一、大气降水的成分特征…………………………………………（ 67 ）
　　二、海水的成分特征………………………………………………（ 68 ）
　　三、河水的成分特征………………………………………………（ 69 ）

四、湖泊及水库水的成分特征……………………………………………………………………（70）
第三节　元素的水文地球化学特性……………………………………………………………（71）
一、硅、铝、铁、锰……………………………………………………………………………（71）
二、宏量元素……………………………………………………………………………………（77）
三、营养元素……………………………………………………………………………………（81）
第四节　天然水化学成分的综合指标…………………………………………………………（33）
一、第一组指标…………………………………………………………………………………（83）
二、第二组指标…………………………………………………………………………………（84）
三、第三组指标…………………………………………………………………………………（85）
第五节　地下水化学成分的数据处理…………………………………………………………（86）
一、水分析数据可靠性审查……………………………………………………………………（86）
二、比例系数分析法的应用……………………………………………………………………（87）
三、地下水化学成分的图示法…………………………………………………………………（89）
四、水质资料的数学处理………………………………………………………………………（90）
思考题及习题……………………………………………………………………………………（92）
参考文献…………………………………………………………………………………………（92）
第三章　地下水化学成分的形成与特征………………………………………………………（94）
第一节　地下水基本成因类型的概念…………………………………………………………（94）
第二节　渗入成因地下水化学成分的形成与特征……………………………………………（95）
一、渗入水与包气带及岩石的相互作用………………………………………………………（96）
二、表生带地下水成分特征……………………………………………………………………（98）
三、碳酸盐地区地下水化学成分的形成与特征………………………………………………（101）
四、复杂沉积系统地下水化学成分的形成和演变……………………………………………（107）
五、结晶岩地质地下水化学成分的形成与特征………………………………………………（110）
第三节　沉积成因地下水化学成分的形成与特征……………………………………………（113）
一、沉积成因水的形成…………………………………………………………………………（113）
二、沉积成因水水化学成分的形成……………………………………………………………（114）
第四节　火山成因——热水循环系统地下水成分的形成与特征……………………………（118）
一、现代热泉的基本类型及成分特征…………………………………………………………（118）
二、热水溶液成因………………………………………………………………………………（120）
思考题及习题……………………………………………………………………………………（123）
参考文献…………………………………………………………………………………………（123）
第四章　水的地球化学循环……………………………………………………………………（124）
第一节　地下水圈的概念………………………………………………………………………（124）
一、“地下水”一词的概念及其相态……………………………………………………………（124）
二、地下水圈中水的数量的估算………………………………………………………………（125）
第二节　地壳中水的地球化学循环……………………………………………………………（126）
一、水在地球中的全循环………………………………………………………………………（126）
二、地壳中水的地球化学循环…………………………………………………………………（127）
第三节　成矿过程中水的地球化学循环………………………………………………………（131）
一、地壳中水循环对成矿作用的影响…………………………………………………………（131）

二、地下水循环过程中成矿物质的转移……（132）
思考题及习题……（133）
参考文献……（133）
第五章 水文地球化学的应用……（134）
第一节 地下水污染……（134）
一、地下水污染含义……（134）
二、污染物、污染来源及污染途径……（135）
三、地下水系统的氮污染及氮循环机理……（136）
四、微量金属及非金属污染……（141）
五、微量有机化合物污染……（145）
六、其它污染……（149）
七、地下水环境质量评价及含水层保护……（151）
第二节 地球化学环境与人体健康……（155）
一、地壳元素丰度与人体的化学组成……（156）
二、人体必需的常量元素……（158）
三、人体必需的微量元素……（160）
四、对人体有毒的元素……（164）
第三节 矿泉水……（167）
一、基本概念……（167）
二、饮用天然矿泉水……（167）
三、医疗矿泉水……（172）
思考题及习题……（176）
参考文献……（178）
附录1 标准状态下(25°C,1巴)某些物质的生成自由能（ΔG_f）及生成焓（ΔH_f）（181）
附录2 某些物质在水中的溶度积常数（25°C，1巴）……（185）
附录3 生活饮用水卫生标准（中华人民共和国国家标准GB5749—85）……（187）
附录4 饮用天然矿泉水标准（中华人民共和国国家标准GB8537—87）……（188）

绪　论

第一节　水文地球化学的含义

"水文地球化学"这一术语，1938年初次见之于文献[1]，随后得到比较广泛的承认和使用，到50年代成为一门独立的学科。然而，到目前为止，尚无统一公认的定义。就目前本学科发展情况而言，其基本含义可用下面四句话加以概括，即：

(1)水文地球化学是水文地质学的一部分；

(2)它是在水文地质学及地球化学基础上发展起来的；

(3)它的主要研究对象是地下水化学成分的形成和演化，以及各种组分在其中的迁移规律。

(4)它是探索地球壳层各带地下水地球化学作用的新兴学科。

水，无处不在。远到宇宙空间，深至地球内部，到处都有水的存在。它是一种作用十分巨大的物质。物理学家艾·赫弗利泼曼指出，"地表上及其相邻圈层中，以所起的巨大与重要作用而论，没有一种自然物质能与水相比"。地质学家B.И.维尔纳茨基[2]在确定水的作用时指出："水是地球历史的场所，按其对基本的、巨大的地质作用所产生的影响而论，没有一种物质能与水相比拟的。没有一种地球物质（矿物、岩石、生命体）不含水的。所有的地球物质都渗浸于水中并占有水"。鉴于水的重要意义及其巨大作用，各方面的科学家（物理、化学、天文、地理、生物、地质、水文地质、工程地质、土壤、环境等）都研究它的化学成分。化学家研究它时，称其为《水化学》(Aquatic Chemistry)；地表水学者研究它称为《水文化学》或《海洋化学》，水文地质学者研究它称为《水文地球化学》；环境学者研究它称为《用水废水化学》，等等。虽然它们各自的研究目的和内容不一，但有些共同的理论基础，内容上也互有联系，并互有推动与促进作用。

在漫长的地质历史中，地下水在地壳中循环着，并不断与周围介质（大气、地表水、岩石）相互作用着。因此，天然地下水化学成分的面貌是地质历史的产物。人们最初的认识是，地下水中的许多组分源于岩石。正如古老的希腊名言所述："水流经的岩石怎样，水也就怎样。"但是，这种肤浅的认识很快就被水文地质学家发现：将地下水与围岩的化学成分作简单的对比，已不能完满地解释地下水化学成分形成的有关问题；不同岩性的地层，最后可能形成化学成分相近似的地下水；相同岩性的地层，最后可能形成化学成分不同的地下水。这些现象可能与水文地质条件、地球化学环境及所经历的地质历史发展过程有密切关系。这就说明，水文地球化学是水文地质学的一部分，是在水文地质学和地球化学基础上发展起来的。因此，在研究水文地球化学问题时，应该首先明确某些基本观点：(1)与岩石、矿物一样，地下水也是地质历史的产物，在研究其化学成分的形成时，必须考虑到地下水域（盆地）的地质发展历史和地球化学环境，必要时应对地下水域（盆地）进行古水文地质条件分析；(2)地下水是一种在地下流动的水体，不应把各个含水层

的地下水看作是孤立的、互不联系的，而应把它看作是运动着的流体矿床。水文地球化学研究必须与地下水动力学结合起来。但是，值得注意的是，随着人类历史的发展，人类活动对地球的作用日益加强。许多人类活动，诸如污染、地下水开采、建筑工程等，对天然地下水化学成分（特别是浅层地下水的化学成分）的改变也起到重要的作用。这一点赋予了水文地球化学研究的新内容，是必须考虑的。

地球化学是水文地球化学发展的基础之一。地球化学学者常把研究地下水的那一部分称为地下水地球化学，或范围更广泛些，包括大气水及地表水，称为《水圈地球化学》。这说明，在研究的出发点、服务对象及研究方法上，水文地质学者和地球化学学者之间有所区别。但实际上，就不少的研究内容及具体方法而论，水文地球化学与地下水地球化学似乎已成为同义词了。

第二节　水文地球化学研究的对象及意义

一、研究对象

任何一门独立学科，都有其相应的研究对象；随着学科的发展，其研究对象和范围也会相应的拓宽。关于此问题，A.M.奥弗琴尼柯夫（Овчинников）[3]曾有如下一段解释："水文地球化学研究地下水化学成分的形成作用及化学元素在其中迁移的规律，研究各种元素及其同位素在地下水中的克拉克值、迁移、积聚、沉淀及分散因素的概念，以及地下水气体成分的概念等"。到了60年代末，水文地质工作密切注意探索地下水在地壳层中所起的地球化学作用。这在水文地球化学研究史上是个进展，因为它明确并扩大了研究对象和范围。为此，C.Л.什瓦尔采夫（Шварцев，1982）把水文地球化学定义为：是研究水与岩石、气体及有机物质间相互作用的科学，是研究这种相互作用性质、演化、内源与外源、地下水圈成分形成，以及地下水圈在地球发展的地质历史中的地球化学的科学。目前看来，这个定义是比较简明而完善的，定义中明确规定了本学科的研究对象。

地壳上部的岩石圈、水圈、生物圈和大气圈是地球表部环境的主要单位，它们之间进行着极其复杂的物质和能量的交换。从地球化学的观点而言，把在地球表部环境的地球化学作用归为外生循环。与此相反，在地壳下部及地幔中的地球化学作用归为内生循环。无论是外生循环或者是内生循环都有地下水参与。实际上，地下水本身是一种地质营力，它对地壳上部的风化、冲刷、淋滤、溶蚀、成岩、成盐、表生成矿和成壤，以及对地壳深部的岩浆活动、变质、内生成矿和成岩，都有各种不同的影响。因此，水文地球化学的研究对象不仅是地下水本身，而且应该揭示地下水活动过程中各种水文地球化学作用对各种地质现象的影响和关系。事实证明，这方面的研究使得各种地质现象的理论解释更加完善。例如，在运用水化学资料识别现代风化作用的性质上，取得了令人满意的结果[5]。遗憾的是，在过去的水文地球化学研究中，多侧重于地下水化学成分本身的形成，而地下水活动对其它地质现象的影响和关系涉及不多；研究外生循环中的水文地球化学多，涉及内生循环的水文地球化学甚少。这是本学科今后应该加强研究的一个方面。

二、研究意义

水文地球化学研究不仅具有重要的理论意义，而且对国民经济的各部门的发展都有重大的实际价值。其意义主要表现在下述几个方面。

1. 地下水的形成和起源是水文地质学基本理论之一。水文地球化学研究对这个课题的解决，应该起到重大的促进作用。

地下水是整个水圈的一个组成部分。水是自然界中物理、化学和生物特性非常独特的物质，它的形成、起源及许多特性远非均已得到科学论证，还有许多未知数。在地表水中，海洋水占绝大多数（97.5%），而地表淡水比例甚少。从其化学性质而言，两者差别很大，互不衔接：(1)海水以氯化钠占绝对优势，而河湖水以重碳酸钙为主；(2)海洋水为咸水，河湖水绝大多数为淡水，前者的矿化度（总溶解固体）平均高于后者175倍。在岩石圈上层的地下水（重力水）中，大量的钻探资料证明，地下水化学成分的分布存在某些规律性，即由地表至某一深度处，经常见到低矿化度的淡水；在某一深度以下的不同深度上可见到高矿化度水。其中，98%属高矿化度水，主要是氯化物水和卤水（>50g/L）；仅2%是淡水，主要是重碳酸盐水，硫酸盐和氯化物水很少。地表水与地下水的化学成分分布何其相似。

综上所述说明，天然水中（地表水及地下水），绝大部分（占97%—98%）是以氯化物为主的海洋水和高矿化度的地下水及地下卤水。这种水的形成条件是长期争论的、悬而未决的复杂问题。

水-盐起源与水盐循环有关。降水冲刷溶蚀地表岩石，盐分沿江河汇入海洋，降水渗入地下，盐随水去，进入地下水，进而也汇入海洋。这是很久以来人们用以解释海水及地下水成分形成的一种学说，即溶滤-渗入说。但是，问题并非如此简单，很多资料说明，它不可能完全是地壳岩石圈岩石风化的产物，详见表0.1。这就促使人们进一步思考，热

表 0.1　进入大洋的元素和它们在现代海水中的含量之间的比例

离　子	在岩石风化过程中进入海洋中元素含量 (g/t)	现代海洋中元素的含量 (g/t)	海洋中元素含量与进入海洋中元素含量之比 (%)
Na^+	16980	10561	62
Mg^{2+}	12540	1272	10
Ca^{2+}	21780	400	1.8
K^+	15540	380	1.2
Cl^-	188.4	18980	10074
$S(SO_4^{2-})$	312	884	283
Br^-	0.972	65	6687

矿泉水的出露及火山活动会带来大量物质，而这些作用在海底是存在的。那么有没有内生水存在呢？地表水及地下水中的高矿化度氯化钠水或卤水中的盐分是否来自地壳深处呢？因为无论是用岩石风化或是溶解度的控制都很难解释这种水的形成。所以，一些学者认为，来自地壳深部的含水的易挥发组分可能参与水圈的形成。A.П.维诺格拉道夫(Виноградов)所著的《地球的化学演化》(1959)的发表，是这方面研究阶段发展的一个重要标志。他阐述了地幔带是地球地表水（包括海水）及深部水的唯一物源区。这个作用是在地球发展的全部历史中进行的，直至现在还在进行着。

这里之所以多费笔墨仅仅是为了明确问题之所在，并非去评述各家的论点和学说。希

望在不同领域从事水文地质研究的工作者予以重视，以期这些基本理论问题的解决。

2.水文地球化学研究实际上是地下水分布和形成规律研究的一部分，是不可分割的。但从另一角度来说，它的研究又为阐明水文地质条件，评价地下水资源，增添一些有效的方法，诸如应用地下水化学成分的资料（包括水中同位素的数据）更精确地查明补给排泄条件、地下水的年龄，以及地下水资源的性质等。

3.水文地球化学研究可阐明人类活动对地下水环境的影响，此乃是当今水地球化学研究的主要课题之一。自人类出现以来，就伴随着出现与人类有关的地质作用，诸如地下水污染、地面沉降、地面塌陷、诱发地震等等。随着人类自身的发展，其作用也越来越显重要。许多学者经过计算认为，20世纪以后，每过14—15年，全球生产能力就翻一番，它将成为对地球表面环境的影响因素。特别值得提出的是，它的增长率很高，经过几十年的时间可发生极大的变化。关于这方面的理论，早在1922年，地球化学家费尔斯曼（A.E.Ферсман）就提出了"技术成因迁移"的概念；随后，法国学者莱鲁阿（Лерyа）及盖依耶尔·德·萨尔登（Гайяр Де Щардeн）（1927）认为，生物圈的一般概念已包括不了人类社会活动（作用）的特点，提出了"人类活动圈"(Noosphere)的概念。因此，人类活动圈和技术成因迁移的地球化学（当然包括水文地球化学），就成为自然资源的合理利用和保护，以及防止环境污染（包括地下水污染）等课题的理论基础。无怪乎人们在水文地质问题上，从过去侧重于量的研究，逐渐转移到注重质的研究，水文地质学中出现了环境水文地质学分支；同样，地球化学中，也出现了环境地球化学分支。

4.水文地球化学研究可为矿床的形成机理提供水文地质分析方面的依据，为找矿提供有用的信息。

5.在与地下热能开发有关的地下热水、饮用与医疗矿泉水及地质环境与人体健康等诸方面，水文地球化学的研究成果也将显示出它的作用，并作出应有的贡献。

可以预言，随着我国经济的高速增长，水文地球化学研究将有更大的进展，并将进一步证明它是一门有前途有生命力的学科。问题就在于，如何将水文地球化学基本理论与相邻学科结合，拓宽自己的服务面。

参 考 文 献

〔1〕 Овчинников, А.М., 1970, Гидрогеохимия, М.《недр》.

〔2〕 Вернадский, В.И., 1979, Избранные Соч. Т.4, Кн.2, История Природных Вод.

〔3〕 Большая Советская Энциклопедия, 1971, Третье Издание, Москва, Изд. Советская Энциклопедия.

〔4〕 Основы Гидрогеологии—Гидрогехимия, Изд.《Наука》, Новосибирск, 1982.

〔5〕 Шварцев, С.Л., 1978, Гидрогеохимия Зоны Гипергенеза, М.《Недра》.

第一章　水化学基础

天然地下水的化学成分是在漫长的地质历史中形成的。在其形成过程中，除受所流经岩(土)石的种类和性质影响外，其成分的演变还受到各种化学作用的严格控制。这些作用主要是溶解平衡作用、氧化还原作用及界面平衡作用。本章的主要目的是，从理论上简明地阐述上述作用的基本原理，为合理解释地下水化学成分形成和演变提供理论基础，并为其定量化研究提供适用的方法。

第一节　溶 解 平 衡

水是极性分子，是一种溶解能力很强的溶剂，它与包气带及含水层中的岩石（土）接触时，必定会发生溶解-沉淀反应，这种反应是控制地下水化学成分形成和演变的重要作用。化学上的水岩相互作用在某种程度上取决于与水的状态（在一定的温度和压力下与固相的和气相的非饱和和过饱和状态）有关的各种反应。这些反应可通过地下水的化学平衡模型来预测。反应状态的研究可揭示水中溶解组分的来源，并有助于预测地下水开采、人工回灌、环境污染等所引起的水文地球化学效应。虽然，在天然地下水系统中，很少达到完全的化学平衡，所以化学平衡模型还不能完全描述水岩作用的各种反应。但是，在预测水化学成分变化方向、计算其反应速率、揭示哪些作用存在及哪些作用控制着水化学成分等方面，常常可以提供一种十分接近地下水系统实际情况的方法，所以，地下水化学平衡模型仍然是一个有用的参考模型。建立此类模型涉及化学平衡热力学的一些基本原理。为此，下面对有关的原理作简明的阐述。

一、质量作用定律

在地下水化学平衡的研究中，“质量作用定律”非常有用。这是19世纪中叶由Guldberg和Waage提出来的。它的基本含义是，一个化学反应的驱动力与反应物及生成物的浓度有关。假定反应物A和B反应，产生生成物C和D，其反应式可表示为

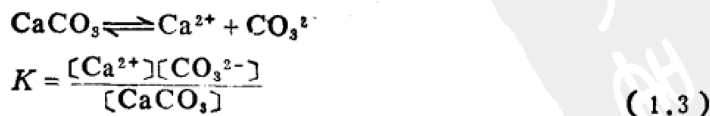


$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad (1.1)$$

式中a、b、c和d分别为A、B、C、D的摩尔数。当达到平衡状态时，反应物与生成物的关系如下：

$$K=\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (1.2)$$

式中K为平衡常数，或称热力学平衡常数，方括弧代表活度，或称（热力学）有效浓度。对于特定的反应来说，在给定的温度及压力下，K值是一个常数；如温压改变，K值也变。在地下水系统中，水流经的岩土可能含有各种矿物，如含有方解石（$CaCO_3$）和萤石（CaF_2），则其反应可写成



$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$K=\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]} \qquad (1.3)$$



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$K = \frac{[Ca^{2+}][F^-]^2}{[CaF_2]} \qquad (1.4)$$

在平衡研究中，固体及纯液体（如H_2O）的活度为1，则上述（1.3）和（1.4）式可分别表示为

$$K = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$K = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

地下水与矿物反应时，其反应可能向右进行，产生溶解；也可能向左进行，产生沉淀，直至达到平衡为止。这个过程所需时间，可能是一年、几年，或者是上百年、上千年。在地下水径流途中，体系中新的反应物的加入，生成物的迁移，温压的改变都可能使已建立的平衡被破坏，体系将向建立新的平衡发展，所以地下水径流条件好的地区，水与岩石矿物间的化学平衡很难建立。

平衡常数K可通过实验测得，也可通过有关热力学方程及热力学数据算得。

二、化学平衡与自由能

众所周知，自然界中有各种形式的能，热能、电能、动能等，在一定条件下各种能量是可以相互转换的。化学热力学就是研究各种化学过程中伴随发生的能量转换和传递的科学。它从宏观方面判断某一体系内化学过程的可能性、进行的方向和达到的极限．所以它是各门化学的共同基础，实际上，化学平衡规律就是化学热力学平衡规律的具体运用。

（一）化学热力学的某些基本概念

在水文地球化学研究中，初步了解一下化学热力学的某些基本概念还是必需的。下面我们就此作简明的介绍。

体系 各门学科都把所研究对象一个物体或一组相互作用的物体称为体系或系统，而体系（或系统）周围的其它物质称为环境。热力学体系分为三类：（1）隔离体系或孤立体系，它与环境无物质和能量的交换；（2）封闭体系，它与环境无物质交换，但有能量交换；（3）开放体系，它与环境有能量和物质的交换。地下水系统多属开放体系或封闭体系。

状态及状态参数 热力学状态分为平衡状态和非平衡状态。热力学体系特性是由系列参数来表示的。当体系没有外界影响时，各状态参数若能保持长久不变，此体系称为“热力学平衡状态”。实际上这种平衡包括机械平衡、热平衡和化学平衡。化学平衡是指体系内组成体系的各种物质、浓度均不随时间变化，各组分间保持着最稳定的组成关系。地下水系统中的化学平衡属于此类。热力学体系常用温度、压力和组成（浓度）这三种状态参数来表述，当这三种状态参数都保持固定不变时，该体系达到热力学平衡状态，一旦在外界作用下使某一状态参数发生改变，平衡就遭破坏。热力学常用“标准状态”一词，是指温度为298K（25℃）、压力为一巴❶ 的状态。

焓 在热力学中，焓或热含是一个状态函数，它是一种化学反应向环境提供的热量总值，以符号“H”表示，ΔH是指一种反应的焓变化。在标准状态下，最稳定的单质生成1摩尔纯物质时的焓变化，称为“标准生成焓”，以“ΔH_f”表示。例如，水的ΔH_f = 285.8kJ/mol，就是说，在标准状态下，1mol H_2（气）和1/2mol O_2（气）生成1mol

❶巴＝10^5Pa。巴为非法定计量单位，但为了计算上的方便，本书暂用之，下同。

H_2O时所生成的热量为285.8kJ。某些物质的ΔH_f值列于附录1。焓可作为化学反应热效应的指标，化学反应的热效应是指反应前后生成物和反应物标准生成焓的差值，热力学上称这个差值为"反应的标准焓变化"，以ΔH_r表示。其计算方法如下：

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f(\text{生成物}) - \sum \Delta H_f(\text{反应物}) \qquad (1.5)$$

ΔH_r为正值，属吸热反应；ΔH_r为负值，属放热反应。下面以$CaCO_3$的溶解和沉淀反应为例加以说明。

$CaCO_3$溶解：



$$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$\Delta H_f \quad -1207.4 \quad -542.83 \quad -677.1$ (kJ/mol，查附录1)

$\Delta H_f = (-542.83) + (-677.1) - (-1207.4) = -12.53$kJ/mol

$CaCO_3$沉淀：



$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$$

$\Delta H_f \quad -542.83 \quad -677.1 \quad -1207.4$ (kJ/mol)

$\Delta H_r = (-1207.4) - (-542.83) - (-677.1) = 12.53$kJ/mol

上述计算说明，$CaCO_3$溶解，ΔH_r为负值，属放热反应；$CaCO_3$沉淀，ΔH_f为正值，属吸热反应。

自由能 它也是热力学中的一个状态函数，是根据古典热动力学教授J.W.吉布斯（J.W.Gibbs）的建议提出来的，所以也称为吉布斯自由能。在热力学中，自由能的含义是指一个反应在恒温恒压下所能做的最大有用功，以符号"G"表示。ΔG是指一个反应的自由能变化。在标准状态下，最稳定的单质生成1摩尔纯物质时的自由能变化，称为"标准生成自由能"，以"ΔG_f"表示。某些物质的ΔG_f和ΔH_f值列于附录1。与ΔH_f一样，元素和单质的ΔG_f值按热力学的规定为零。在标准状态下，某一反应自由能变化称为"反应的标准自由能变化"，以"ΔG_r"表示，其计算方法为

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_f(\text{生成物}) - \Delta G_f(\text{反应物}) \qquad (1.6)$$

化学反应中的驱动力，一般用自由能变化来代表。如ΔG值为负值，反应在恒温恒压下可自发地进行；ΔG为正值，反应在恒温恒压条件下不能自发进行，但逆反应可自发进行；$\Delta G = 0$，反应处于平衡状态。

（二）自由能与化学平衡

按热力学原理，可推导出自由能变化和平衡常数的关系式

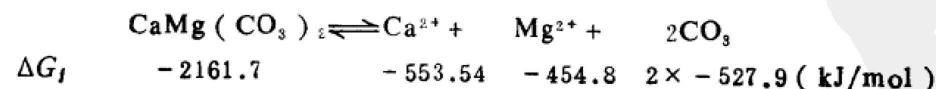
$$\Delta G_r = -RT\ln K \qquad (1.7)$$

式中ΔG_r为反应的标准自由能变化，kJ/mol；R为气体常数，等于0.008314kJ/mol；T为绝对温度，K；K为平衡常数。

在标准状态下，$T = 298.15$K（$T = ℃ + 273.15$），将R和T值代入（1.7）式，并转换为以10为底的对数，则

$$\lg K = -0.175\Delta G_r \qquad (\Delta G_r\text{以kJ/mol计}) \qquad (1.8)$$

根据（1.8）式，只要从文献中能查到反应中所有组分的ΔG_f值，即可算得标准状态下的ΔG_r，就可算得K值。例如白云石的溶解反应：



$$CaMg(CO_3)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3$$

$\Delta G_f \quad -2161.7 \quad -553.54 \quad -454.8 \quad 2\times -527.9$ (kJ/mol)

$$\Delta G_r = (-553.54) + (-454.8) + (2\times -527.9) - (-2161.7) = 97.56(kJ/mol)$$

将上述算得的ΔG_r值代入（1.8）式，求得白云石的平衡常数为$K = 10^{-17.073}$。

（1.8）式是在标准状态下推导出来的，因此只能利用它求标准状态下某些物质的K值。如果要求得25℃以外的某物质的K值，就必须有该温度下的ΔG_f值。但是，尽管标准状态下的ΔG_f值很丰富，而其它温度的ΔG_f值很少。温度和压力的变化对ΔG_f影响明显，而对ΔH_f影响很小。在地壳浅部几百米深度内，流体压力变化对平衡常数K影响很小，可忽略不计。所以，为了求得不同温度下的K值，可利用标准焓变化与平衡常数K的关系式，即众所周知的范特霍夫（Van't Hoff）式：

$$\lg K_2 = \log K_1 - \frac{\Delta H_r}{2.3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (1.9)$$

式中：T_1为参比温度，一般为298.15K（25℃）；

T_2为所求温度（K）；

K_1和K_2分别为参比温度及所求温度的平衡常数；

ΔH_r为反应的标准焓变化（kJ/mol）；

R为气体常数（kJ/mol）。

下面以求白云石15℃的K值为例加以说明。



$$CaMg(CO_3)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$$

ΔH_f　-2324.5　　-542.8　-466.8　2×-677.1　（kJ/mol）

$$\Delta H_r = (-542.8) + (-466.8) + 2(-677.1) - (-2324.5) = 39.3kJ/mol$$

将ΔH_r值、标准状态下白云石的K_1值（$10^{17.0}$）、T_1、T_2值及R值代入（1.9）式，求得5℃的白云石平衡常数为$10^{-16.10}$。应该说明的是，这种计算的结果只是近似值。如若有其它温度的ΔG_f数据可用，还是用两种温度的ΔG_f值，利用内插法，算得所求温度的K值，这样做，其结果会精确些。

三、活度及活度系数

从理论上讲，溶液中离子之间或分子之间没有相互作用，这种溶液称为理想溶液。地下水是一种真实溶液，不是理想溶液；水中各种离子（或分子之间）相互作用，它包括相互碰撞及静电引力作用，作用的结果是，化学反应相对减缓，一部分离子在反应中不起作用了。因此，如果仍然用水中各组分的实测浓度进行化学计算，就会产生一定程度的偏差。为了保证计算的精确程度，就必须对水中组分的实测浓度加以校正，校正后的浓度称为校正浓度，也就是活度。质量作用定律中，浓度是以活度表示的。活度是真实浓度（实测浓度）的函数，一般情况下，活度小于实测浓度。活度与实测浓度的函数表示式为：

$$a = rm \quad (1.10)$$

式中的m为实测浓度（mol/L）；r为活度系数，其单位是实测浓度的倒数（L/mol），a为活度，无量纲。但是，在实际应用中，a和m的单位相同，均为mol/L。r为无量纲的系数。活度系数随水中溶解固体（即矿化度）增加而减小，但一般都小于1。当水中溶解固体（TDS）很低时，r趋近于1，活度趋近于实测浓度。例如，如TDS小于50mg/L，大多数离子的r值为0.95或更大些；如TDS500mg/L左右，二价离子的r值可低至0.70；如TDS浓度很高，某些二价离子的r值可能低于0.40。严格来说，水中单个离子的活度系数的测量是不可能做到的。但应用热力学模型可算出单个离子的活度系数。按规定，不带电

的分子（包括水分子）和不带电的离子对的活度系为1。

迪拜-休克尔（Debye-Hückel）方程

计算活度系数的公式不少，但在水文地球化学研究中，应用最普遍的是迪拜-休克尔方程：

$$\lg r = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \tag{1.11}$$

式中：r为活度系数；

Z为离子的电荷数；

I为离子强度（mol/L）；

A和B为取决于水的介电常数、密度和温度的常数（见表1.1）；

a是与离子水化半径有关的常数（见表1.2）。

当$I<0.1$时，方程（1.11）具有很好的精确性。

离子强度I的计算公式：

$$I=\frac{1}{2}\sum Z_i^2 m_i \tag{1.12}$$

式中：I为离子强度（mol/L）；

Z_i为i离子的电荷数；

m_i为i离子的浓度（mol/L）。

戴维斯（Davies）方程

对于淡地下水来说，其I值一般都小于0.1mol/L，所以广泛应用迪拜-休克尔方程计算活度系数。但对于TDS高的咸地下水来说，迪拜-休克尔方程就不适用了。为此，戴维斯提出了扩大的迪拜-休克尔方程，也称为戴维斯方程[4]：

$$\lg r = -\frac{AZ^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}+bI \tag{1.13}$$

表 1.1 迪拜-休克尔方程中的A和B值

温度（°C）	A	$B(\times 10^{-8})$
0	0.4883	0.3241
5	0.4921	0.3249
10	0.4960	0.3258
15	0.5000	0.3262
20	0.5042	0.3273
25	0.5085	0.3281
30	0.5130	0.3290
35	0.5175	0.3297
40	0.5221	0.3305
50	0.5319	0.3321
60	0.5425	0.3338

（据Manov et al.，1943，[4]）

与（1.11）式相比，它增加了“bI”项，增加了校正参数b，且（1.13）式中的a值与（1.11）式中的a值不同。详见表1.3和表1.4。（1.13）式规定次要离子的b值为零。（1.13）式的其它符号含义同（1.11）式。该方程的应用范围是$I<0.5$mol/L。

表 1.2 迪拜-休克尔方程中各种离子的a值

$a(\times10^{8})$	离 子
2.5	NH_4^+
3.0	K^+、Cl^-、NO_3^-
3.5	OH^-、HS^-、MnO_4^-
4.0	SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、HPO_4^{2-}、CrO_4^{2-}
4.0—4.5	Na^+、HCO_3^-、$H_2PO_4^-$、HSO_3^-
4.5	SO_3^{2-}、Pb^{2+}
5	Sr^{2+}、Ba^{2+}、S^{2-}、Cd^{2+}、CO_3^{2-}
6	Ca^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Sn^{2+}、Ni、Co^{2+}、Li^+
8	Mg^{2+}
9	H^+、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}

（据Klotz,1950）[3]、[8]、[6]

表 1.3 戴维斯方程的a和b参数（主要离子）[6]

主要离子	a	b
Ca^{2+}	5.0	0.165
Mg^{2+}	5.5	0.200
Na^+	4.0	0.075
K^+	3.5	0.015
Cl^-	3.5	0.015
SO_4^{2-}	5.0	−0.040
HCO_3^-	5.4	0
CO_3^{2-}	5.4	0

四、地下水中的溶解-沉淀

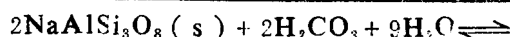
（一）全等溶解和非全等溶解

全等溶解（dissolve cogruently） 矿物与水接触产生溶解反应时，其反应产物都是溶解组分，这种溶解反应称为全等溶解。例如方解石($CaCO_3$)、硬石膏（$CaSO_4$）等矿物的溶解，其溶解反应的产物为Ca^{2+}、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}，它们都是溶解组分。

非全等溶解（dissolve incongruently） 矿物与水接触产生溶解反应时，其反应产物除溶解组分外，还有新生成的一种或多种矿物或非晶质固体组分，这种反应称为非全等溶解。例如钠长石（$NaAlSi_3O_8$）和正长石（$KAlSi_3O_8$）的溶解：

表 1.4 戴维斯方程的a参数（次要离子）[6]

次要离子	
NH_4^+	2.5
NO_3^-	3.0
H^+、F^-、HS^-	3.5
$MgHCO_3^+$、$H_3SiO_4^-$	4.0
MgF^+、$Al(OH)_4^-$、AlF_4^-、$AlSO_4^+$、$Al(SO_4)_2^-$、HSO_4^-、$FeOH^{2+}$、$FeOH^+$ $FeSO_4^+$、$FeCl^{2+}$、$FeCl$[illegible]、PO_4^{3-}、HPO_4^{2-}、S^-	4.5
$LiSO_4^-$、Sr^{2+}、$SrOH^+$、Ba^{2+}、$BaOH^+$、$NH_4SO_4^-$	5.0
$H_2SiO_4^{2-}$、$CaPO_4^-$、$CaH_2PO_4^+$、$MgPO_4^-$、$MgH_2PO_4^+$、$NaCO_3^-$、$NaSO_4^-$ KSO_4^-、$H_2PO_4^-$、$NaHPO_4^-$、$KHPO_4^-$、$AlOH^+$、$Al(OH)_2^+$、AlF^{2+} AlF_2^+、$Fe(OH)_4^-$、$FeHPO_4^+$、$FeH_2PO_4^+$	5.4
Fe^{2+}、$CaOH^+$、$CaHCO_3^+$、Li^+	6.0
Fe^{3+}、Al^{3+}、H^+	9.0



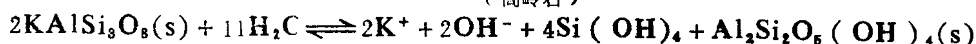
$$2NaAlSi_3O_8(s) + 2H_2CO_3 + 9H_2O \rightleftharpoons$$

（钠长石）



$$2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_2SiO_4 + Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$$

（高岭石）



$$2KAlSi_3O_8(s) + 11H_2C \rightleftharpoons 2K^+ + 2OH^- + 4Si(OH)_4 + Al_2Si_2O_5(OH)_4(s)$$

（钾长石）　　　　（高岭石）

上述溶解反应的产物除了溶解组分之外，还有固体组分高岭石〔$Al_2Si_2O_5(OH)_4$〕，括弧中的“s”是指固体组分。包气带及含水层中大部分的硅铝酸盐矿物的溶解反应，多属非全等溶解。这种溶解反应在地下水化学成分的形成和演变中有重要作用。除了硅铝酸盐外，如含水系统中同时存在多种矿物，虽然单个矿物的溶解均属全等溶解，但是，由于多种矿物的存在，且其溶解度不同，则可能产生一种矿物的溶解，另一种矿物的沉淀。例如，含水系统中同时存在方解石和白云石时，如水温大于10℃，可能在产生方解石溶解的同时，也产生白云石的沉淀。这种溶解反应也称为非全等溶解。

（二）溶度积和溶解度

溶度积　当难溶电解质溶于水而成饱和溶液时，溶液中同时存在溶解离子和未溶解的固体。按质量作用定律，在给定的温压下，溶液中相应方次的离子的活度乘积是一个常数，它称为平衡常数K，对于难溶盐来说，这个常数称为“溶度积”，或者“溶度积常数”。地下水系统中常见的一些难溶盐的溶度积常数列于附录2。溶度积常用符号K_{sp}代表。

溶解度　其含义是，在给定的温度和压力下，达溶解平衡时，溶液中溶解物质的总量。在水文地球化学研究中，溶解度常用mg/L表示。

难溶盐溶解度的大小，可据溶度积进行粗略的计算。例如方解石（$CaCO_3$）、萤石（CaF_2）及石膏（$CaSO_4 \cdot H_2O$）的溶度积已知（见表1.5），其溶解度的计算如下：



$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

据上述反应式，1mol的$CaCO_3$溶解后，分别产生1mol的Ca^{2+}和CO_3^{2-}，设$CaCO_3$的溶解

表 1.5 一些矿的平衡常数及溶解度（巴，25°C，pH=7）

矿　物	反 应 式	pK	溶解度 (mg/L)
三水铝矿	$Al_2O_3 \cdot H_2O + H_2O = 2Al^{3+} + 6OH^-$	34	0.001
石　英	$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$	3.7	12
羟磷灰石	$Ca_5OH(PO_4)_3 = 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$	59.42	30
非晶质二氧化硅	$SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$	2.7	120
萤　石	$CaF_2 = Ca^{2+} + 2F^-$	10.53	160
白 云 石	$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	17.0	90*　480**
方 解 石	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8.4	100*　500**
石　膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_2O$	4.85	2100
钾 石 盐	$KCl = K^+ + Cl^-$	-0.9	264000
泻 利 盐	$MgSO_4 \cdot 7H_2O = Mg^{2+} + SO_4^{2-} + 7H_2O$	-	267000
芒　硝	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = 2Na^+ + SO_4^{2-} + 10H_2O$	1.6	280000
石　盐	$NaCl = Na^+ + Cl^-$	-1.6	360000

* CO_2分压为10^{-3}巴；　　p$K = -\lg K$。

** CO_2分压为10^{-1}巴；　　来源：据seidell(1958)[7]，pK值有改动。

度为x(mol/L)，则饱和水溶液中的Ca^{2+}和CO_3^{2-}的浓度亦应为x，方解石的$K_{sp} = 10^{-8.4}$，所以

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = x \cdot x = x^2$$

$$x^2 = 10^{-8.4},\quad x = 10^{-4.2}\text{mol/L}$$

$CaCO_3$的分子量为100，则$x = 6.3$mg/L，$CaCO_3$溶解度为6.3mg/L。



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

设CaF_2溶解度为x，则$K_{sp} = x \cdot (2x)^2 = 4x^3$

$4x^3 = 10^{10.53-}$，$x = \sqrt[3]{10^{-10.53} \div 4} = 10^{-3.71}$mol/L，$CaF_2$的分子量为78.077，则$CaF_2$的溶解度$x = 15.2$mg/L。

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O，因为H_2O活度为1，所以$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

设$CaSO_4 \cdot 2H_2O$溶解度为x，则$K_{sp} = x^3$

$$x^2 = 10^{-4.85},\quad x = 10^{-2.425}\text{mol/L}$$

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的分子量为154，则其溶解度$x = 578.8$mg/L。

将上述计算与表1.5的数据相比，很显然，按K_{sp}计算得的溶解度比表中所列的数据小得多。其原因是，上述计算是在假定活度等于浓度的情况下进行的，所以出现偏差，这在上述阐述活度概念时已提到。为了更好说明此问题，以石膏溶解度的计算为例进一步阐述。

例题1.1

当$CaSO_4 \cdot 2H_2O$溶解反应在标准状态下达到平衡时，如考虑到溶液中Ca^{2+}和SO_4^{2-}的

活度，那么其溶解度是多少？

查附录2，石膏的$K_{sp}=10^{-4.85}$，那么$m_{Ca^{2+}}=m_{SO_4^{2-}}=10^{-2.425}$mol/L。将此数值代入（1.12）式

$$I=\frac{1}{2}(2^2\times10^{-2.425}+2^2\times10^{-2.42})=1.503\times10^{-2}\ (\text{mol/L})$$,查表1.1和表1.2得：

$A=0.5085$，$B=0.3281$，$a(Ca^{2+})=6$，$a(SO_4^{2-})=4$。代入（1.11）式，算得$r_{Ca^{2+}}=0.630$，$r_{SO_4^{2-}}=0.610$。按照质量作用定律，$K_{sp}=[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$，其中的$Ca^{2+}$及$SO_4^{2-}$均为活度；所以$K_{sp}=(r_{Ca^{2+}}\cdot m_{Ca^{2+}})(r_{SO_4^{2-}}\cdot m_{SO_4^{2-}})$，代入上述算得的活度系，则$10^{-4.85}=(0.630\times m_{Ca^{2+}})(0.610\times m_{SO_4^{2-}})$,因为$m_{Ca^{2+}}=m_{SO_4^{2-}}$，所以

$$m_{Ca^{2+}}=m_{SO_4^{2-}}=\left(\frac{10^{-4.85}}{0.630\times0.610}\right)^{\frac{1}{2}}=6.065\times10^{-3}\text{mol/L}$$根据新算出的$m_{Ca^{2+}}$、$m_{SO_4^{2-}}$值,再次代入（1.12）式，可更精确地算得I、$r_{Ca^{2+}}$和$r_{SO_4^{2-}}$

$$I=\frac{1}{2}(2^2\times6.065\times10^{-3}+2^2\times6.065\times10^{-3})=2.426\times10^{-2}$$

$$r_{Ca^{2+}}=0.572,\quad r_{SO_4^{2-}}=0.546$$

如此反复运算，达到所规定的前后两次运算结果差值的数学精确度后，运算终止，即可得到满意的结果。下述是反复运算七次，$m_{Ca^{2+}}$前后两次差值为10^{-9}mol/L，其结果如下：

$I=2.778\times10^{-2}$，$r_{Ca^{2+}}=0.556$，$r_{SO_4^{2-}}=0.527$，$m_{Ca^{2+}}=m_{SO_4^{2-}}=6.946\times10^{-3}$mol/L,因为$m_{Ca^{2+}}=m_{SO_4^{2-}}=m_{CaSO_4\cdot H_2O}$,$CaSO_4\cdot2H_2O$的分子量＝154,所以考虑活度的石膏溶解度＝1069mg/L。此数值几乎是假定活度等于浓度的溶解度（578.8mg/L）的一倍。

例题1的计算说明，活度在化学运算中是十分重要的。然而，在溶解度的运算中，除应考虑活度外，离子的络合也是一个十分重要的因素，这一点，将在后面详细阐述。此外，CO_2分压对难溶碳酸盐矿物等的溶解度影响也很大，如方解石（$CaCO_3$），当25℃，CO_2分压等于10^{-3}和10^{-1}巴时，其溶解度分别为100mg/L和500mg/L。

（三）同离子效应及盐效应

同离子效应　一种矿物溶解于水溶液中，如若水溶液中有与矿物溶解相同的离子，则这种矿物的溶解度就会降低，这种现象在化学上称为同离子效应。下面举一个纯盐溶解来说明。将AgCl溶于两种溶液：一种是不含Cl^-和Ag^+的纯水溶液；另一种是含有0.1mol的NaCl溶液。AgCl的$K_{sp}=10^{-9.8}$，如不考虑活度的影响，则

纯水中的AgCl溶解度为：

$$K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=10^{-9.8}$$

$$\text{AgCl的溶解度S}=\sqrt{10^{-9.8}}=10^{-4.9}\text{mol/L}$$

0.1mol NaCl溶液中AgCl的溶解度为：

设有$x$molAgCl溶解，原溶液中已有0.1mol的Cl^-，所以

$$K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=[x][x+0.1]=10^{-9.8}$$

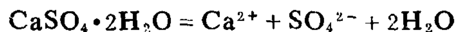
$$[0.1x]+[x^2]=10^{-9.8}$$

由于$[x]$很小，所以$[x^2]$更小，假设$[x^2]$可忽略，则

$$[x]=10^{-8.8},\quad \text{AgCl的溶解度S}=10^{-8.8}\text{mol/L}$$

上述计算结果说明，纯水溶液与0.1mol NaCl相比，前者的AgCl溶解度远大于后者，所

以，同离子效应在某些情况下，对矿物的溶解度的影响比活度系数变化的影响更大。在地下水系统中，同离子效应也常常遇到。例如，含有足够Ca^{2+}和CO_3^{2-}的地下水，在流动途径中遇到含石膏的地层，结果使石膏溶解：



$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

虽然石膏的溶解会使离子强度I升高，使$r_{Ca^{2+}}$和$r_{CO_3^{2-}}$降低，但$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$离子积的增加更大。因此，为了保持与方解石的溶解平衡，必然会产生$CaCO_3$的沉淀。含水系统中这类同离子效应，对于解释地下水化学成分的演变，以及某些溶蚀现象是很有用的；在解析地下水污染现象中的溶质迁移也是有用的。

盐效应　矿物在纯水中的溶解度低于矿物在高含量水中的溶解度，这种含盐量升高使矿物溶解度增大的现象，在化学上称为盐效应。其主要原因是，水中含盐量升高，离子强度I也升高，而活度系数则降低。下面是离子强度与水含盐量的经验关系式[1]

$$I = 0.25 \times 10^{-5} C \tag{1.14}$$

式中：I为离子强度；

C为水中的含盐量，即离子总量（mg/L）。

据（1.14）和（1.11）分别计算I值及活度系数，以$r_{Ca^{2+}}$和$r_{SO_4^{2-}}$为例：当C从100mg/L升至1000和1500mg/L时，I值从0.0025升至0.0250和0.0375，$r_{Ca^{2+}}$从0.72降至0.38和0.29，$r_{SO_4^{2-}}$从0.74降至0.41和0.32。经计算$CaSO_4 \cdot 2H_2O$的溶解度也从791mg/L升至1454mg/L和1886mg/L，其溶解度增加2倍以上。值得注意的是，在水中盐含量增加时，含有与某种矿物组成相同的离子也可能增加，因此盐效应和同离子效应同时存在。正如上述所讨论的，就对溶解度的影响而言，同离子效应大于盐效应。所以，在盐效应和同离子效应同时存在时，盐效应往往可忽略；如无同离子效应存在时，盐效应是应予考虑的。

（四）饱和指数

饱和指数是确定水与矿物处于何种状态的参数，以符号“SI”表示。为此，我们再研究下列反应



$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

按质量作用定律，当上述反应达到平衡时，

$$\frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b} = K$$

上式左边称为活度积，以“AP”表示；如所有组分均为离子，则称离子活度积，以“IAP”表示。当达到溶解平衡时，AP(或IAP) = K，即AP/K或IAP/K等于1，如AP/K或$IAP/K > 1$，反应向左边进行；如AP/K或$IAP/K < 1$，反应向右边进行。据上述原理，SI的数学表达式为

$$SI = IAP/K \tag{1.15}$$

或

$$SI = \lg\frac{IAP}{K} \tag{1.16}$$

以$CaCO_3$与水的反应为例



$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$K = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

当$SI = 1$（1.15式），或$SI = 0$（1.16式），水与$CaCO_3$达到溶解平衡状态；当$SI < 1$

（1.15式），或SI为负值（2.16式）时，水与$CaCO_3$处于非饱和状态，反应向右进行，$CaCO_3$继续溶解；当$SI>1$（1.15式），或SI为正值（1.16式），水与$CaCO_3$处于过饱和状态，反应向右进行，产生$CaCO_3$沉淀。

有些学者[4]认为，以SI值判断矿物的溶解是比较可靠的；而用SI值判断矿物沉淀往往不甚可靠。他们认为，有些矿物，特别是方解石、白云石和许多硅酸盐矿物，尽管SI值为比较大的正值，处于过饱和状态时，也可能不产生沉淀，例如，虽然海水与方解石和白云石均处于过饱和状态，但无沉淀的趋势。产生这种情况的化学机理比较复杂，已超出本书的范畴。一般来说，根据SI值判断水与岩石、矿物的反应状态，对于地下淡水来说，还是很有用的。

例题1.2

一水样分析结果如下：$Na^+=120mg/L$，$K^+=15mg/L$，$Ca^{2+}=38mg/L$，$Mg^{2+}=22mg/L$，$Sr^{2+}=0.8mg/L$，$SO_4^{2-}=300mg/L$，$Cl^-=15mg/L$，$HCO_3^-=150mg/L$，$SiO_2=21mg/L$，$pH=7.4$，$t=15℃$

求$SrSO_4$的SI值，判断它与水处于过饱和状态，还是非饱和状态？

（1）把分析结果换算为mol/L浓度单位，求I值

$$I=\frac{1}{2}(5.22+0.38+0.42+2.46+2^2\times1.9+2^2\times1.83+2^2\times3.13)\times0.001=0.01796$$

（2）据（1.11）式求$r_{SO_4^{2-}}$和r_{Sr}值

查表1.1(15℃)和表1.2得：$A=0.5000$，$B=0.3262$，

$a(SO_4^{2-})=4$，$a(Sr^{2+})=5$，代入（1.11）式，算得

$$r_{SO_4^{2-}}=0.59,\quad r_{Sr^{2+}}=0.60$$

（3）求Sr^{2+}和SO_4^{2-}活度

$$a_{SO_4^{2-}}=(300\div96\times10^{-3})\times0.59=1.84\times10^{-3}(mol/L)$$

$$a_{Sr^{2+}}=(0.8\div87.62\times10^{-3})\times0.60=5.478\times10^{-6}(mol/L)$$

（4）求15℃的$K_{S.SO_4}$值

查附录1及附录2，$\Delta H_f(SO_4^{2-})=-909.2(kJ/mol)$，$\Delta H_f(Sr^{2+})=-545.8(kJ/mol)$，$\Delta H_f(SrSO_4)=-1453.2(kJ/mol)$，$K_{S.SO_4}=10^{-6.35}(25℃)$。



$$SrSO_4 \rightleftharpoons Sr^{2+}+SO_4^{2+}$$

$$\Delta H_f \qquad -1453.2 \quad -545.8 \quad -909.2 \qquad (kJ/mol)$$

$$\Delta H_r=(-545.8)+(-909.2)-(-1453.2)=-1.80 \qquad (kJ/mol)$$

代入（1.9）式，$\lg K_2=\lg10^{-6.35}-\frac{-1.80}{2.3\times0.008314}\left(\frac{1}{288}-\frac{1}{298}\right)=-6.339$，$K_2=10^{-6.339}$

（5）求SI值

据（1.15）式，$SI=\frac{[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]}{K_{SrSO_4}}=\frac{5.478\times10^{-6}\times1.84\times10^{-3}}{10^{-6.339}}=0.022$，$SI<0$。$SrSO_4$和水处于非饱和状态，$SrSO_4$继续被溶解。

第二节　碳 酸 平 衡

据估计，地球上的碳，99%以上以碳酸盐矿物的形式存在，其中最重要的是方解石($CaCO_3$)和白云石〔$CaMg(CO_3)_2$〕。在几乎所有的沉积岩区域和许多变质岩和火成岩区域里，地下水流动都与碳酸盐矿物接触。天然地下水化学成分的形式和演变，以及使地下水污染的影响减少到最低程度，无不与地下水和碳酸盐矿物的相互作用有关，因为难溶的碳酸盐矿物是分布最普遍的矿物。所以，地下水系统中的碳酸平衡作用在水文地球化学研究中是十分重要的。

一、电中性条件

在讨论碳酸平衡以前，有必要了解不与固相相互反应的液相中的溶解组分的行为。从宏观上讲，电解溶液的一个基本条件是电中性条件，即溶液中的正离子电荷总数等于负离子电荷总数。其数学表达式如下：

$$\sum Zm_c=\sum Zm_a \tag{1.17}$$

式中，m_c和m_a分别为阳离子和阴离子的摩尔浓度，Z为离子的电荷数。此式称为电中性方程。实际上，地下水也是一种复杂的电解溶液，所以也遵循电中性方程。地下水的电中性方程是以其常量组分的电中性形式表达的。

$$\begin{aligned}&(Na^+)+(K^+)+2(Ca^{2+})+2(Mg^{2+})\\&=(Cl^-)+(HCO_3^-)+(NO_3^-)+2(SO_4^{2-})\end{aligned} \tag{1.18}$$

式中的数字为离子的电荷数，括弧表示其摩尔浓度。由于地下水是一种复杂溶液，除常量组分外，还有微量组分，因此，(1.18)式只能是近似相等的方程。在实际应用中常用此中性方程检查分析结果的误差，其表示式为：

$$E=\frac{\sum Zm_c-\sum Zm_a}{\sum Zm_c+\sum Zm_a}\times 100 \tag{1.19}$$

式中，E为电荷平衡误差(%)，其它符号的含义同(1.17)式。一般来说，E的绝对值<5%时是允许的。电中性方程不仅用于水分析结果，还用于分析其它的水文地球化学问题。以后的讨论中将谈到。

二、水及弱酸的离解

纯水或含有其它溶质的水溶液中的水分子都会离解，其反应为：



$$H_2O=H^++OH^-$$

按质量作用定律，达离解平衡时可表达为：

$$K_W=\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \tag{1.20}$$

式中，K_W是水的离解常数。在稀溶液中，水的活度为1。海水中水的活度为0.98；20% NaCl溶液中水的活度为0.84。因此，除高浓度的地下盐水或卤水外，一般地下水的水活度都可看作是1。因此(1.20)式可表示为

$$K_W=[H^+][OH^-] \tag{1.21}$$

K_W随温度而变化。0℃至60℃的K_W值列于表1.6。

在水文地球化学研究中，通常把pH＝7视为中性。严格来说，这是不够确切的。从表1.6可以看出，中性pH值随温度而变。如水温为10℃，pH＝7，这时的水并非中性，而是偏

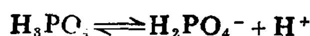
表 1.6 水的离解常数（Kw）及中性pH值

t(°C)	K_w(×10^{-14})	中性pH值	t(°C)	K_w(×10^{-14})	中性pH值
0	0.1139	7.47	35	2.089	6.84
5	0.1846	7.37	40	2.919	6.77
10	0.2920	7.27	45	4.018	6.70
15	0.4505	7.17	50	5.474	6.63
20	0.6809	7.08	55	7.297	6.56
25	1.008	7.00	60	9.614	6.51
30	1.469	6.92			

来源：据Garrels and Christ(1965)[9]

酸性；如水温为40℃，pH＝7，此时的水也并非中性，而是偏碱性；只有25℃时，pH＝7，水为中性。因此，如所研究的地下水温偏离25℃太大的话，不应把pH＝7视为中性。

水的离解是H^+的来源，但是，水溶液中的许多反应都可能产生H^+或消耗H^+，一些弱酸的离解控制着水中的pH值。主要的弱酸是碳酸，其次是磷酸。这些酸也称为“多元酸”，它可进行几次离解。如磷酸分三次离解：



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$$



$$H_2PO_4 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$$



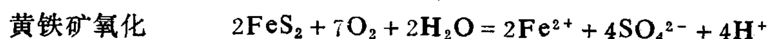
$$HPO_4^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$$

磷酸每一次的离解都产生H^+，所以这种反应与水溶液的pH有关。碳酸的离解对地下水的pH控制更明显。此问题在下一节详细阐述。

地下水中还有许多反应产生H^+，例如：



硫化氢氧化　$H_2S(aq) = HS^- + H^+$

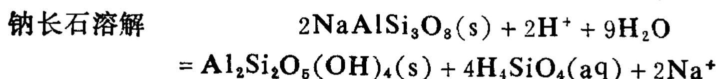


黄铁矿氧化　$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+$

地下水中许多反应消耗H^+，例如：



方解石溶解　$CaCO_3(s) + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$



钠长石溶解　$2NaAlSi_3O_8(s) + 2H^+ + 9H_2O$

$$= Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 4H_4SiO_4(aq) + 2Na^+$$

上述反应式括弧中的“aq”代表液相。

三、地下水中的碳酸平衡

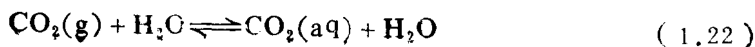
（一）地下水中碳酸组成

地下水中的碳酸以三种化合形态存在：

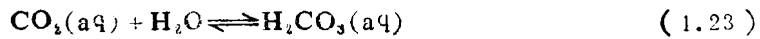
（1）游离碳酸。它以溶解$CO_2(aq)$或H_2CO_3形态存在，习惯上记为“H_2CO_3”。实际上，水中以$CO_2(aq)$为主，H_2CO_3比$CO_2(aq)$少得多，一般只占其总和的1%。

（2）重碳酸，即HCO_3^-。

（3）碳酸，即CO_3^{2-}。地下水中碳酸的一个重要来源是大气中的CO_2气体溶于水，其反应如下：

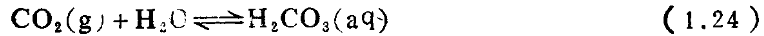


$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons CO_2(aq) + H_2O \qquad (1.22)$$



$$CO_2(aq)+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \quad (1.23)$$

联合（1.22）和（1.23）式，则



$$CO_2(g)+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \quad (1.24)$$

按质量作用定律，（1.24）式可表示为

$$K_{CO_2}=\frac{[H_2CO_3]}{[H_2O][CO_2]} \quad (1.25)$$

在上述反应式中的“g”代表气相。在稀溶液中，溶质的分压以巴为单位，它等于溶质的摩尔数，这是亨利定律的一种理论解释，它对难溶于水的CO_2、O_2、N_2、CH_4和H_2S是适用的。因为纯水的活度为1，故（1.25）式可表示为：

$$K_{CO_2}=\frac{[H_2CO_3]}{r_{CO_2}\cdot p_{CO_2}} \quad (1.26)$$

式中，r_{CO_2}是溶解CO_2的活度系数，p_{CO_2}是CO_2分压。在水文地球化学的实际应用中，溶解气体的活度系数接近于1。所以（1.26）式可表示为

$$K_{CO_2}=\frac{[H_2CO_3]}{p_{CO_2}} \quad (1.27)$$

碳酸（H_2CO_3）为二元弱酸，可进行二级离解



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad (1.28)$$

$$K_1=\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (1.29)$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad (1.30)$$

$$K_2=\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (1.31)$$

设DIC为水中总溶解无机碳的浓度（mol/L），则

$$DIC=(H_2CO_3)+(HCO_3^-)+(CO_3^{2-}) \quad (1.32)$$

三种碳酸的离解常数（平均常数）随温度变化，详见表1.7。在不同pH条件下，三种形态的碳酸按一定比例分配，它们是pH值的函数。

表 1.7　0—30°C和一巴压力下各种碳酸及方解石、白云石平衡常数

t(°C)	pK_{CO_2}	pK_1	pK_2	pK_c	pK_d
0	1.12	6.58	10.62	8.340	16.56
5	1.20	6.52	10.56	8.345	16.63
10	1.27	6.47	10.49	8.355	16.71
15	1.34	6.42	10.43	8.370	16.79
20	1.41	6.38	10.38	8.385	16.89
25	1.47	6.35	10.33	8.400	17.00
30	1.67	6.33	10.29	8.510	17.90

注：$pK=-\lg K$；K_1和K_2分别为$K_{H_2CO_3}$和$K_{HCO_3^-}$；K_c和K_d分别为方解石及白云石平衡常数。

来源：Garrel and Christ(1956)[9]，Langmuir(1971)[10]

据（1.27）、（1.29）、（1.31）及（1.32）式联合整理，则

$$\alpha_0=\left(1+\frac{K_1}{[H^+]}+\frac{K_1K_2}{[H^+]^2}\right)^{-1}\times 100 \quad (1.33)$$

$$a_1 = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}\right)^{-1} \times 100 \qquad (1.34)$$

$$a_2 = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2}\right)^{-1} \times 100 \qquad (1.35)$$

式中，a_0、a_1和a_2分别为H_2CO_3、HCO_3^-和CO_3^{2-}所占总碳酸（*DIC*）的百分数。表1.8是据（1.33）、（1.34）和（1.35）式计算结果，计算时所采用的热力学数据取表1.7中的数据。图1.1是据表1.8数据绘制的。从上述图和表可以看出，酸性水中H_2CO_3占优势，碱性水中CO_3^{2-}占优势，偏酸、偏碱及中性水HCO_3^-占优势。其pH = 8.34时，是一个有意义的零点，该点HCO_3^-达最高值，占97.99446%，这是一个分界点，定为pH_0。当pH = pH_0值时，H_2CO_3含量甚微，仅占总碳酸的1%；CO_3^{2-}含量甚微，也仅占总碳酸的1%，常规的分析方法不能检出。所以，它是检查分析结果可靠性的一个标志。如若水样的pH < pH_0，分析结果中出现CO_3^{2-}，则其结果不可靠，不是CO_3^{2-}测量有误，就是pH测量有误。当分析结果没有CO_3^{2-}数据，而又必需计算难溶碳酸盐的*SI*值时，所用的CO_3^{2-}多为计算值。其计算公式如下：

$$[CO_3^{2-}] = [K_2][HCO_3^{2-}]/[H^+] \qquad (1.36)$$

该式是依据（1.31）式重新整理而得。

表 1.8 $H_2CO_3(a_0)$、$HCO_3^-(a_1)$和CO_3^{2-}的比例(25°C,1巴)

pH	a_0 (%)	a_1 (%)	a_2 (%)	pH	a_0 (%)	a_1 (%)	a_2 (%)
2.0	99.9955	0.0045	0.0000	8.5	0.6928	97.8598	1.4474
2.5	99.9859	0.0141	0.0000	9.0	0.2134	95.3278	4.4588
3.0	99.9554	0.0466	0.0000	9.5	0.0616	87.0611	12.8773
3.5	99.8598	0.1411	0.0000	10.0	0.0152	68.1218	31.8930
4.0	99.5553	0.4447	0.0000	10.5	0.0029	40.3359	59.6612
4.5	98.6071	1.3929	0.0000	11.0	0.0004	17.6138	82.3858
5.0	95.7241	4.2758	0.0000	11.5	0.0000	6.3327	93.6673
5.5	87.6228	12.3770	0.0002	12.0	0.0000	2.0932	97.9068
6.0	69.1226	30.8759	0.0014	12.5	0.0000	0.6715	99.3285
6.5	41.4465	58.5448	0.0087	13.0	0.0000	0.2133	99.7867
7.0	18.2851	81.6767	0.0382	13.5	0.0000	0.0676	99.9324
7.5	6.6023	93.2598	0.1379	14.0	0.0000	0.0214	99.9786
8.0	2.1797	97.3649	0.4554				

（二）二氧化碳分压对碳酸平衡系统的影响

上述曾谈到水溶液中各类碳酸的分配严格地受到pH值的控制。碳酸平衡中另一个重要控制因素是系统中的二氧化碳分压，即p_{CO_2}。它控制着碳酸盐的溶解度，即水中Ca^{2+}和HCO_3^-的浓度，也控制着水中的pH值。

要了解碳酸平衡系统中p_{CO_2}的作用，必定涉及描述该系统的一系列方程，即K_{CO_2}、

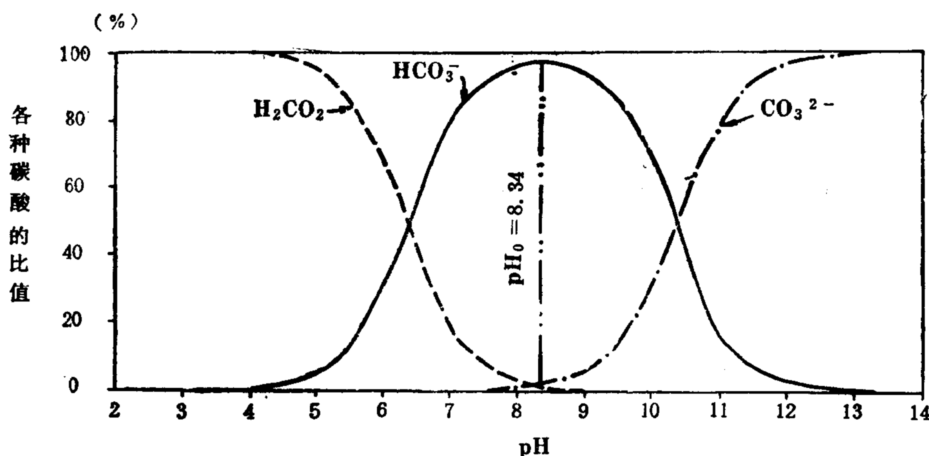


图 1.1 三种碳酸随pH变化曲线

K_1、K_2、K_W方程〔(1.27)、(1.29)、(1.31)和(1.21)式〕，以及碳酸盐溶解平衡方程和电中性方程。方解石与水相互作用的溶解平衡方程是最重要的碳酸盐溶解平衡方程，它表示为：

$$Kc = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \qquad (1.37)$$

如果方解石在纯水中溶解，其主要的溶解组分是Ca^{2+}和HCO_3^-，其次还有CO_3^{2-}、H^+、OH^-和H_2CO_3，其中H^+和OH^+是水本身解离的成分。那么其电中性方程可表示为：

$$2(Ca^{2+}) + (H^+) = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + OH^- \qquad (1.38)$$

式中各项均以摩尔浓度表示。本书中统一用圆括弧表示摩尔浓度，方括弧表示活度。当pH<9时，方程(1.38)中的(H^+)、(OH^-)和(CO_3^{2-})的浓度比(Ca^{2+})和(HCO_3^-)相对小得多，因此，可忽略不计，则方程(1.38)可变为：

$$2(Ca^{2+}) = (HCO_3^-)$$

或

$$(Ca^{2+}) = (HCO_3^-)/2 \qquad (1.39)$$

(1.21)、(1.27)、(1.29)、(1.31)、(1.37)和(1.39)式是描述碳酸平衡系统的最基本的方程。在碳酸平衡系统研究中，只要对上述一系列方程进行适当的数学处理，就可以给一些问题找出满意的答案。为了更好地说明这种方法的应用，例举下列例子加以说明。

例题1.3

在纯水中，与方解石达溶解平衡时，水中Ca^{2+}、HCO_3^-、pH值随p_{CO_2}如何变化？

第一步：首先对碳酸平衡系统中的有关方程作数学处理，据(1.27)式重新排列，则

$$[H_2CO_3] = K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \qquad (1.40)$$

将(1.40)式代入(1.27)式，则

$$[HCO_3^-] = (K_1 \cdot K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})/[H^+] \qquad (1.41)$$

据(1.31)式重新排列，则

$$[HCO_3^-] = [H^+][CO_3^{2-}]/K_2 \qquad (1.42)$$

将(1.42)式代入(1.41)式，则

$$[CO_3^{2-}] = (K_1 \cdot K_2 \cdot K_{CO_2} \cdot p_{CO_2})/[H^+]^2 \qquad (1.43)$$

据（1.37）式重新排列，则

$$[CO_3^{2-}] = K_c/[Ca^{2+}] \quad (1.44)$$

将（1.44）式代入（1.43）式，则

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_c \cdot [H^+]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}} \quad (1.45)$$

将（1.39）式变成以活度及活度系数表示，则

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[HCO_3^-]\frac{r_{Ca^{2+}}}{r_{HCO_3^-}} \quad (1.46)$$

将（1.42）式代入（1.46）式，则

$$[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}\frac{K_1 \cdot K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}}{[H^+]}\frac{r_{Ca^{2+}}}{r_{HCO_3^-}} \quad (1.47)$$

将（1.47）式代入（1.45）式，经整理后得：

$$[H^+]^3 = p^2_{CO_2}\frac{K_1^2 \cdot K^2_{CO_2} \cdot K_2}{2K_c}\frac{r_{Ca^{2+}}}{r_{HCO_3^-}} \quad (1.48)$$

（1.48）式是pH与p_{CO_2}的关系式，为了进一步导出Ca^{2+}与p_{CO_2}的关系式，对碳酸平衡方程作下述数学处理。

将（1.31）式去除(1.29)式，则

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}][H_2CO_3]} \quad (1.49)$$

将（1.27）和（1.44）式代入（1.49）式，则

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HCO_3^-]^2[Ca^{2+}]}{K_c \cdot K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}} \quad (1.50)$$

将（1.39）式代入（1.50）式，则

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{4[Ca^{2+}]^3 \cdot r_{Ca^{2+}} \cdot r_{HCO_3^-}}{K_c \cdot K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}}$$

或 $$[Ca^{2+}]^3 = p_{CO_2}\frac{K_1 K_c K_{CO_2}}{4K_2 \cdot r_{Ca^{2+}} \cdot r^2_{HCO_3^-}} \quad (1.51)$$

经上述一系列数学处理后，所导出的（1.45）、（1.48）及（1.51）式是很重要的方程，在研究地下水系统的碳酸平衡中，经常使用它们。下面进行第二步，即利用上面导出的方程作具体数学运算。

第二步：设定p_{CO_2}，计算pH、（Ca^{2+}）及（HCO_3^-）。

所有的计算，均取标准状态下的热力学数据。下面以$p_{CO_2} = 10^{-2}$巴为例进行计算，热力学数据取自表1.7。

（1）先假定$r_{Ca^{2+}} = r_{HCO_3^-}$，据（1.48）式计算pH

$$[H^+] = \left[(10^{-2})^2\frac{(10^{-6.35})^2 \cdot (10^{-1.47})^2 \cdot 10^{-10.33}}{2 \times 10^{-8.4}}\right]^{1/3} = 10^{-7.2903}$$

pH = 7.2903

（2）将上述结果代入（1.45）式，则

$$[Ca^{2+}] = 1.4768 \text{mmol/L}$$

（3）将上述结果代入（1.39）式（假定$[Ca^{2+}]$ =（Ca^{2+}），则

$(HCO_3^-) = 2.9536mmol/L$

(4)将所算得的Ca^{2+}、HCO_3^-值代入(1.12)式，则

$I = 0.00443mol/L$

(5)据所算得的I值，代入(1.11)式，求$r_{Ca^{2+}}$和$r_{HCO_3^-}$

$r_{Ca^{2+}} = 0.7591$，$r_{HCO_3^-} = 0.9308$

(6)将上述所算得的$r_{Ca^{2+}}$、$r_{HCO_3^-}$和p_{CO_2}值，再代入(1.48)式，则

$pH = 7.3189$

(7)将(6)所算得的pH值，再代入(1.45)式，则

$[Ca^{2+}] = 1.2981mmol/L$

(8)利用第一次运算所求得$r_{Ca^{2+}}$，计算(Ca^{2+})

$(Ca^{2+}) = 1.2981/0.7591 = 1.6881mmol/L$

(9)将(8)的结果代入(1.39)，则

$(HCO_3^-) = 3.3964mmol/L$

(10)利用(8)和(9)的结果I值

$I = 0.00509mol/L$

(11)据所算得的I值，代入(1.11)式，求$r_{Ca^{2+}}$和$r_{HCO_3^-}$

$r_{Ca^{2+}} = 0.7459$，$r_{HCO_3^-} = 0.9264$

到此为止，第一次和第二次运算结果相差较大。为此，再次返回第(6)至(11)，进行第三次运算，反复迭代，直至达到所期望的数学结果为止。运算结果表明，迭代至第五次，前后两次运算结果已基本一致。这种运算并不复杂，在带有编程序功能的小计算器上即可完成。各种p_{CO_2}值的运算结果列于表1.9和表1.10；图1.2和图1.3是依据这两个表所列的结果绘制的。

表 1.9 pH、(Ca^{2+})、(HCO_3^-)与p_{CO_2}关系

$\lg p_{CO_2}$ (巴)	pH	(Ca^{2+}) mmol/L	(HCO_3^-) mmol/L
-1.0	6.67	3.94	7.88
-1.5	6.99	2.59	5.18
-2.0	7.32	1.71	3.43
-2.5	7.65	1.14	2.28
-3.0	7.98	0.76	1.52
-3.5	8.31	0.51	1.02
-4.0	8.64	0.34	0.68

结果说明，随p_{CO_2}增加，Ca^{2+}和HCO_3^-升高，但它们不是线性关系；与此相反，随p_{CO_2}升高，pH降低。在图1.3中，A点是p_{CO_2}为0.05巴时与方解石达溶解平衡的水，B点是p_{CO_2}为0.005巴时与方解石达溶解平衡的水；A点水与B点相混合后形成C点水，结果，水变成与方解石处于非饱和状态，继续溶解方解石。这就说明，两种在不同p_{CO_2}值条件下与方解石达溶解平衡的水相混合的结果，产生一种与方解石处于非饱和状态的水。

尽管上述例子仅说明纯水中方解石溶解的问题，与具有复杂成分地下水系统中的碳酸

表 1.10 pH、(Ca^{2+})、(HCO_3^-)与p_{CO_2}关系

p_{CO_2} (巴)	pH	(Ca^{2+}) mmol/L	(HCO_3^-) mmol/L
0.0001	7.98	0.76	1.52
0.01	7.32	1.71	3.43
0.02	7.12	2.20	4.40
0.03	7.01	2.54	5.08
0.04	6.93	2.82	5.64
0.05	6.86	3.06	6.12
0.06	6.81	3.27	6.54
0.07	6.77	3.46	6.92
0.08	6.73	3.63	7.26
0.09	6.70	3.79	7.58
0.10	6.67	3.94	7.88

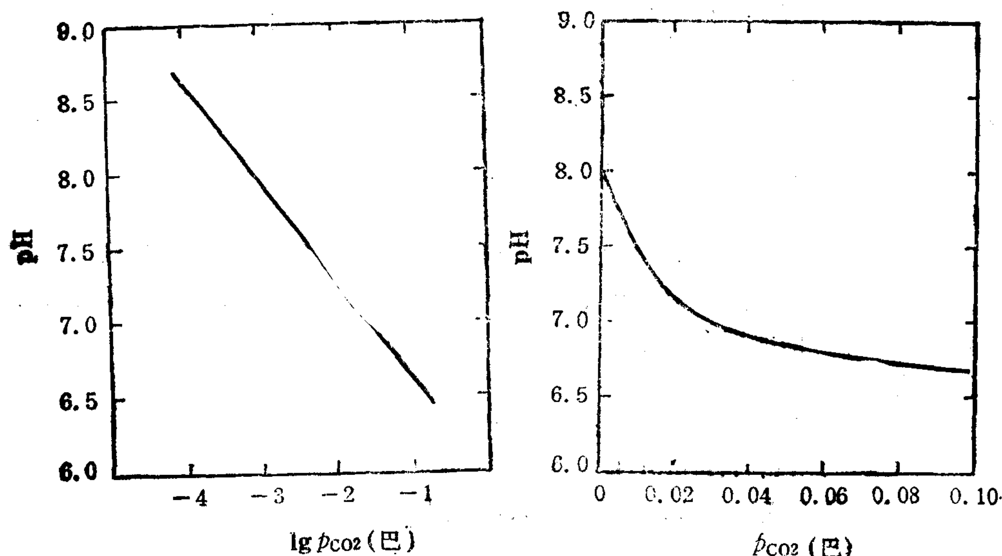


图 1.2 标准状态下，纯水中，方解石达溶解平衡时，pH与p_{CO_2}的关系

平衡问题不尽相同，但是，通过对碳酸平衡一系列方程适当的数学处理，以便解决水文地球化学中的碳酸平衡问题，这是一种为许多学者常用的行之有效的方法。

（三）地下水系统中的碳酸平衡

大气圈中的p_{CO_2}一般为$10^{-3.5}$($\times 10^5$Pa)；包气带土壤中的空气，其p_{CO_2}在10^{-2}($\times 10^5$Pa)左右；而地下水中p_{CO_2}值变化较大，一般在10^{-1}～10^{-3}巴之间，大多数地下水中的p_{CO_2}值高于大气的p_{CO_2}值。土壤中空气的p_{CO_2}值较大气的p_{CO_2}值高的主要原因是，生物的呼吸和生物的分解都会产生CO_2。地下水中p_{CO_2}变化较大的原因是，地下水环境条件变化较大。按照它与大气CO_2交换的情况可分为“闭系统”和“开系统”。

闭系统 该系统与大气没有CO_2交换，水与碳酸盐间的溶解反应所消耗的CO_2得不到

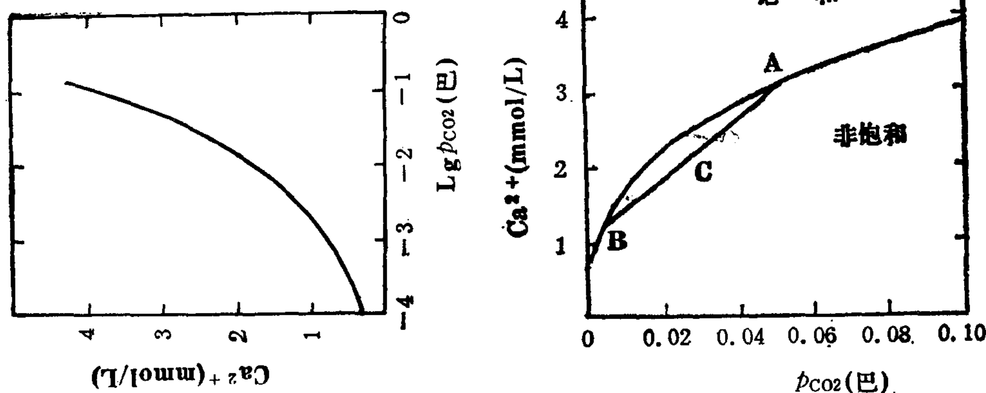


图 1.3 标准状态下，纯水中，方解石达溶解平衡时，pH与p_{CO_2}关系

补充，碳酸盐的溶解受到CO_2的控制，这种系统称为“闭系统”。其特征是，Ca^{2+}、HCO_3^-浓度较低，而pH较高；最后达溶解平衡的p_{CO_2}值小于原始p_{CO_2}，一般在10^{-2}巴左右。

开系统 该系统与大气有CO_2交换，水与碳酸盐间溶解反应所消耗CO_2可不断地得到补充，碳酸盐溶解不受CO_2控制，这种系统称为“开系统”。该系统的特征是，Ca^{2+}、HCO_3^-较高，而pH值较低；水中p_{CO_2}一般保持定值，其范围一般在$10^{-2}-10^{-3}$巴之间。

为了说明上述两种系统碳酸平衡的差异，进行以下实例的计算。

例题1.4

设纯水的$p_{CO_2}=10^{-2}$巴，$t=25$℃，与方解石达到溶解平衡状态。问在开系统和闭系统中，水能溶解的$CaCO_3$分别是多少？闭系统中最终的p_{CO_2}是多少？为了计算简化起见，假定所有溶解组分的活度系数均为1。

（1）开系统

因为p_{CO_2}保持不变，因此可把$p_{CO_2}=10^{-2}$巴直接代入（1.51）式，则

$(Ca^{2+})=1.477$mmol/L

溶解的$CaCO_3=1.477\times100=147.7$mg/L

（2）闭系统

在闭系统中，具有保持各类碳酸的条件，那就是说，

$$\sum CO_2(\text{原始的})+\sum CO_2(\text{溶解}CaCO_3\text{产生的})=(H_2CO_3)_i+(Ca^{2+}) \quad (1.52)$$

式中$(H_2CO_3)_i$是指未溶解$CaCO_3$以前，在$p_{CO_2}=10^{-2}$巴下，溶解于水的CO_2，按(1.27)式，$(H_2CO)_i=10^{-2}\times10^{1.47}$；而$(Ca^{2+})$来自于$CaCO_3$的溶解，1mol的$CaCO_3$，溶解产生1mol的$Ca^{2+}$，以及1mol$\sum CO_2(HCO_3^-+CO_3^{2-})$。如$CO_3^{2-}$忽略不计，则（1.52)式变为：

$$(H_2CO_3)+(HCO_3^-)=(H_2CO_3)_i+(Ca^{2+})$$

$$(H_2CO_3)_i=(H_2CO_3)+(HCO_3^-)-(Ca^{2+}) \quad (1.53)$$

将（1.31）式去除（1.29）式，则

$$\frac{K_1}{K_2}=\frac{[HCO_3^-]^2}{[H_2CO_3][CO_3^{2-}]} \quad (1.54)$$

将（1.39）式代入（1.53）式，并重新排列，则

$$(H_2CO_3) = (H_2CO_3)_i - (Ca^{2+}) \quad (1.55)$$

将（1.39）、(1.44)及（1.55）式代入（1.54）式则

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{4[Ca^{2+}]^3}{K_c[(H_2CO_3)_i - (Ca^{2+})]} \quad (1.56)$$

因假定活度系数均为1，所以$[Ca^{2+}] = (Ca^{2+})$，而且，$(H_2CO_3)_i = K_{CO_2} \cdot (p_{CO_2})_i$ [$(p_{CO_2})_i$是原始的二氧化碳分压]，所以，（1.56）式重新整理后可写成

$$(Ca^{2+})^3 + \frac{K_1 K_c}{4K_2}(Ca^{2+}) - \frac{K_1 K_c K_{CO_2}}{4K_2}(p_{CO_2})_i = 0$$

式中除（Ca^{2+}）外，均为已知值，解此式得

$$(Ca^{2+}) = 3.3539 \times 10^{-4} mol/L$$

$$溶解的CaCO_3 = 3.35 \times 10^{-4} \times 1000 \times 100 = 33.5 mg/L$$

因$(H_2CO_3)_i = K_{CO_2} \cdot (p_{CO_2})_i = 10^{-1.47} \times 10^{-2} = 10^{-3.47}$，把上述算得的（$Ca^{2+}$）及$(H_2CO_3)_i$值代入（1.55）式，则

$$(H_2CO_3) = 3.45 \times 10^{-6}\ mol/L$$

所算得的（H_2CO_3）值是达溶解平衡后，即在闭系统中的最终（H_2CO_3）值。把此值代入（1.27）式，可求得闭系统最终的p_{CO_2}

$$p_{CO_2} = (3.45 \times 10^{-6})/10^{-1.47} = 10^{-4}巴$$

据（1.39）式，可算得两个系统的HCO_3^-

$$[HCO_3^-] = (HCO_3^-) = 2 \times 3.35 \times 10^{-4} = 6.7 \times 10^{-4} mol/L（闭系统）$$

$$[HCO_3^-] = (HCO_3^-) = 2 \times 1.48 \times 10^{-3} = 2.96 \times 10^{-3} mol/L（开系统）$$

由于开系统中的CO_2始终保持10^{-2}巴，故其$[H_2CO_3] = 10^{-1.47} \times 10^{-2} = 10^{-3.47}$ mol/L（据1.27式）。据所算得的$[H_2CO_3]$和$[HCO_3^-]$值代入（1.29）式，可求得两个系统的pH值：

$$闭系统\ [H^+] = \frac{10^{-6.35} \times 3.45 \times 10^{-6}}{6.7 \times 10^{-4}} = 10^{-8.64},\ pH = 8.64$$

$$开系统\ [H^+] = \frac{10^{-6.35} \times 10^{-3.47}}{2.96 \times 10^{-3}} = 10^{-7.29},\ pH = 7.29$$

上述计算结果说明，开系统溶解的$CaCO_3$是闭系统的4倍多（注意，这是在$p_{CO_2} = 10^{-2}$的特定条件下）；闭系统最终的p_{CO_2}（10^{-4}巴）大大低于原始的p_{CO_2}（10^{-2}巴），而开系统的p_{CO_2}不变；开系统的pH（7.29）低于闭系统的pH（8.64）。上述计算是纯水条件下的

表 1.11　碳酸盐含水层地下水化学成分　　单位：mg/L

佛罗里达				宾夕法尼亚			
Ca^{2+}	34	SO_4^{2-}	2.4	Ca^{2+}	83	SO_4^{2-}	27
Mg^{2+}	5.6	Cl^-	4.5	Mg^{2+}	17	Cl^-	17
Na^+	3.2	NO_3^-	0.1	Na^+	8.5	NO_3^-	38
K^+	0.5	SiO_2	12	K^+	6.3	SiO_2	–
HCO_3^-	124	pH	8.00	HCO_3^-	279	pH	7.36

资料来源：Back and Hanshaw, 1970；Langmuir, 1971。[4]

结果，但其结论在实际的地下水系统中是正确的。表1.11是碳酸岩含水层地下水的分析结果。结果表明，佛罗里达含水层为闭系统，据计算，其$p_{CO_2}=10^{-2}$巴；宾夕法尼亚含水层为开系统，其$p_{CO_2}=10^{-3.1}$巴；前者水中的Ca^{2+}和HCO_3^-比后者低得多，而pH比后者高。后者NO_3^-和SO_4^{2-}较高，说明受污染，这一点也进一步证明后者是开系统。

第三节　地下水中络合物的计算

一、地下水中溶解组分的存在形式

地下水是一种复杂溶液，其溶解组分以各种形式存在。地下水溶解组分形式的确定，在地下水与矿物溶解平衡的研究中是不可缺少的重要组成。地下水溶解组分的存在形式有三种：

（1）单一离子形式。如Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+、Cl^-、F^-等。

（2）络阴离子形式。如SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、HCO_3^-、NO_3^-、CrO_4^{2-}、PO_4^{3-}等。

（3）复杂络合物。它包括无机络合物及有机络合物。地下水中有哪些络合物，目前还无法完全确定，特别是有机络合物还所知甚少。无机组分i的总浓度可表示为：

$$C_i=\sum C\text{（游离离子）}+\sum C\text{（无机络合物）}+\sum C\text{（有机络合物）}$$

式中的游离离子包括单一离子及络阴离子。

二、地下水中的络合物

人们对地下水中的单一离子及络阴离子已有很好的研究，但地下水中的络合物，就其存在形式及存在量而论，还有许多未知数。

由一中心离子（一般是金属阳离子）和其周围的配位体（一般阴离子或中性成分）以配位键的方式结合在一起的复杂缔合物称为地下水络合物，有时也称为离子对。这种离子对可能是带电的，也可能是中性的（不带电的）。地下水中存在那种络合物，所占的比例多少，随地下水化学成分的组成及其浓度而变化。

地下水中常量组分的主要离子对有以下10种：

$CaSO_4^0$、$MgSO_4^0$、$NaSO_4^-$、KSO_4^-、$CaHCO_3^+$、$MgHCO_3^+$、$NaHCO_3^0$、$CaCO_3^0$、$MgCO_3^0$、$NaCO_3^-$。

有些学者把$Na_2SO_4^0$及$Na_2CO_3^0$也包括在内。地下水中有那些离子对，那些离子对出现在那些类型的地下水中，目前还难以确定。表1.12列举了天然水中的49种离子对，这是美国地质调查所1974年的研究报告中所列举的[6]。

地下水中络合物（离子对）在水中的反应可以用质量作用定律描述。例如$CaSO_4^0$的反应，可用下式表示



$$CaSO_4^0 \rightleftharpoons Ca^{2+}+SO_4^{2-}$$

$$K_{CaSO_4^0}=\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4^0]}$$

式中$K_{CaSO_4^0}$是热力学平衡常数，有时称为解离常数。附录2中列举了常量组分10种主要离子对的平衡常数。该平衡常数也可以根据热力学数据计算，但其计算结果仅是近似值。有些离子对的平衡常数是通过实验测定的，附录2的附注中列举了一些离子对平衡常数随温度变化的回归方程。

表 1.12 地下水中的离子对[8]

阴离子	离　　子　　对
SO_4^{2-}	$CaSO_4^0$、$MgSO_4^0$、$NaSO_4^-$、KSO_4^-、$Na_2SO_4^0$、$FeSO_4^0$、$AlSO_4^+$、$Al(SO_4)_2^-$、$LiSO_4^-$、$NH_4SO_4^-$、$FeSO_4^+$
HCO_3^-	$CaHCO_3^+$、$MgHCO_3^+$、$NaHCO_3^0$
CO_3^{2-}	$CaCO_3^0$、$MgCO_3^0$、$NaCO_3^-$、$Na_2CO_3^0$
OH^-	$CaOH^+$、$MgOH^+$、$FeOH^+$、$FeOH^{2+}$、$Fe(OH)_3^-$、$Fe(OH)_3^0$ $Fe(OH)_4^-$、$Fe(OH)_2^0$、$LiOH^0$、$SrOH^+$、$BaOH^+$、$AlOH^{2+}$、$Al(OH)^+$、$Al(OH)_4^-$
F^-	AlF^{2+}、AlF_2^+、AlF_3^0、AlF_4^-、MgF^+
Cl^-	$FeCl^{2+}$、$FeCl^+$、$FeCl_3^0$、$NaCl^0$、KCl^0
PO_4^{3-}	$CaPO_4^-$、$CaHPO_4^0$、$CaH_2PO_4^+$、$MgPO_4^-$、$MgH_2PO_4^+$、$FeH_2PO_4^+$

离子对平衡常数值表征其在水中的稳定性，平衡常数越小（即稳定常数越大，稳定常数是平衡常数的倒数），它在水中所占的比例越大。例如，$K_{CaSO_4^0}=10^{-2.31}$，$K_{Al(OH)_4^-}=10^{-32.94}$，由于$K_{CaSO_4^0}$较大，所以$CaSO_4^0$在水中所占比例较小；而$K_{Al(OH)_4^-}$十分小，所以，当水中pH在中性pH以上时，水中的Al，几乎全部是$Al(OH)_4^-$。

三、地下水中络合物的计算

上述谈到地下水元素的存在形式，说明地下水溶解组分由游离离子和络合物两部分组成。例如钙，其组成如下：

$$m_{Ca^{2+}}(T)=m_{Ca^{2+}}+m_{CaSO_4^0}+m_{CaHCO_3^+}+m_{CaCO_3^0} \qquad (1.57)$$

式中符号"m"表示是mol浓度；$m_{Ca^{2+}}(T)$是Ca在水中的总浓度，即分析浓度；$m_{CaSO_4^0}$、$m_{CaHCO_3^+}$和$m_{CaCO_3^0}$分别为Ca^{2+}与SO_4^{2-}、HCO_3^-和CO_3^-结合的离子对浓度。通常的水分析结果只能代表$m_{Ca^{2+}}(T)$浓度，而游离离子及离子对浓度是未知数。

在质量作用定律中，难溶盐活度积常数，实际上是游离离子活度积常数。所以，根据活度积计算出来的溶解度并未包括离子对的浓度。为了具体了解其影响，以下述例子的计算加以说明。

例题1.5

在标准状态下，如考虑到$CaSO_4^0$的影响，那么石膏（$CaSO_4\cdot 2H_2O$）的溶解度是多少？



$$CaSO_4^0 \rightleftharpoons Ca^{2+}+SO_4^{2-}$$

$$K_{CaSO_4^0}=\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4^0]}$$

查附录2，$K_{CaSO_4^0}=10^{-2.31}$石膏的溶度积为$K=[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]=10^{-4.85}$

因为 $K_{CaSO_4^0}=\dfrac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4^0]}$， 所以

$[CaSO_4^0]=10^{-4.85}/10^{-2.31}=10^{-2.54}$ mol/L

因为$CaSO_4^0$为中性离子对，按惯例，其活度系数为1，则$m_{CaSO_4^0}=[CaSO_4^0]=10^{-2.54}$ mol/L。

据例题1计算结果，$mCa^{2+}=6.946\times10^{-3}=10^{-2.158}$mol/L，则$m_{Ca^{2+}}(T)=m_{Ca^{2+}}+m_{CaSO_4^0}=10^{-2.158}+10^{-2.54}=10^{-2.007}$mol/L。$CaSO_4\cdot 2H_2O$分子量为154，则其溶解度＝

$154\times10^{-2.007}\times1000=1515.4mg/L$，此数值比未考虑离子对的溶解度（1069mg/L）差不多大50%。结果表明，离子对的存在，可明显增加难溶盐的溶解度。

在溶解平衡研究中，计算各种形式溶解组分所占比例的目的是，通过计算各种络合物浓度，求得游离离子的浓度，校正离子强度，以求得更精的活度系数，从而得出更确切的矿物与水溶解反应所处状态。

在计算水中溶解组分各种存在形式所占比例时，到底应考虑哪些络合组分，应该由地下水化学特征而定。Long等[11]研究城市地区碳酸岩地下水时，考虑了前述地下水中10种离子对；而Langmuir研究美国宾州中部某些碳酸岩地下水时[10]，仅考虑 $CaSO_4^0$、$MgSO_4^0$和$MgHCO_3^+$三种离子对，其它的得认为不重要未予考虑。Garrels和Thompson[12]在研究海水各溶解组分存在形式的分配比例时，也是考虑上述常规组分的10种离子对。总之，应考虑那些离子对，应视水的化学特征及研究目的而定。

假定地下水中存在上述10种常规成分的离子对，则地下水中常规溶解组分存在形式的组成如下：

$$m_{SO_4^{2+}}(T)=m_{SO_4^{2+}}+m_{CaSO_4^0}+m_{MgSO_4^0}+m_{NaSO_4^-}+m_{KSO_4^-} \quad (1.58)$$

$$m_{HCO_3^-}(T)=m_{HCO_3^-}+m_{CaHCO_3^+}+m_{MgHCO_3^+}+m_{NaHCO_3^0} \quad (1.59)$$

$$m_{CO_3^{2-}}(T)=m_{CO_3^{2-}}+m_{CaCO_3^0}+m_{MgCO_3^0}+m_{NaCO_3^-} \quad (1.60)$$

$$m_{Ca^{2+}}(T)=m_{Ca^{2+}}+m_{CaSO_4^0}+m_{CaHCO_3^+}+m_{CaCO_3^0} \quad (1.61)$$

$$m_{Mg^{2+}}(T)=m_{Mg^{2+}}+m_{MgSO_4^0}+m_{MgHCO_3^+}+m_{MgCO_3^0} \quad (1.62)$$

$$m_{Na^+}(T)=m_{Na^+}+m_{NaSO_4^-}+m_{NaHCO_3^0}+m_{NaCO_3^-} \quad (1.63)$$

$$m_{K^+}(T)=m_{K^+}+m_{KSO_4^-} \quad (1.64)$$

上述10种离子对的解离方程如下：

$$K_{CaSO_4^0}=\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4^0]}$$

$$K_{CaSO_4^0}=\frac{r_{Ca^{2+}}\cdot m_{Ca^{2+}}\cdot r_{SO_4^{2-}}\cdot m_{SO_4^{2-}}}{r_{CaSO_4^0}\cdot m_{CaSO_4^0}} \quad (1.65)$$

$$K_{MgSO_4^0}=\frac{[Mg^{2+}][SO_4^{2-}]}{[MgSO_4^0]}$$

$$K_{MgSO_4^0}=\frac{r_{Mg^{2+}}\cdot m_{Mg^{2+}}\cdot r_{SO_4^{2-}}\cdot m_{SO_4^{2-}}}{r_{MgSO_4^0}\cdot m_{MgSO_4^0}} \quad (1.66)$$

$$K_{NaSO_4^-}=\frac{[Na^+][SO_4^{2-}]}{[NaSO_4^0]}$$

$$K_{NaSO_4^-}=\frac{r_{Na^+}\cdot m_{Na^+}\cdot r_{SO_4^{2-}}\cdot m_{SO_4^{2-}}}{r_{NaSO_4^-}\cdot m_{NaSO_4^-}} \quad (1.67)$$

$$K_{KSO_4^-}=\frac{[K^+][SO_4^{2-}]}{[KSO_4^-]}$$

$$K_{KSO_4^-}=\frac{r_{K^+}\cdot m_{K^+}\cdot r_{SO_4^{2-}}\cdot m_{SO_4^{-2}}}{r_{KSO_4^-}\cdot m_{KSO_4^-}} \quad (1.68)$$

$$K_{CaHCO_3^+}=\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[CaHCO_3^+]}$$

$$K_{CaHCO_3^+}=\frac{r_{Ca^{2+}}\cdot m_{Ca^{2+}}\cdot r_{HCO_3^-}\cdot m_{HCO_3^-}}{r_{CaHCO_3^+}\cdot m_{CaHCO_3^+}} \quad (1.69)$$

$$K_{MgHCO_3^+}=\frac{[Mg^{2+}][HCO_3^-]}{[MgHCO_3^+]}$$

$$K_{MgHCO_3^+}=\frac{r_{Mg^{2+}}\cdot m_{Mg^{2+}}\cdot r_{HCO_3^-}\cdot m_{HCO_3^-}}{r_{MgHCO_3^+}\cdot m_{MgHCO_3^+}} \qquad (1.70)$$

$$K_{NaHCO_3^0}=\frac{[Na^+][HCO_3^-]}{[NaHCO_3^0]}$$

$$K_{NaHCO_3^0}=\frac{r_{Na^+}\cdot m_{Na^+}\cdot r_{HCO_3^-}\cdot m_{HCO_3^-}}{r_{NaHCO_3^0}\cdot m_{NaHCO_3^0}} \qquad (1.71)$$

$$K_{CaCO_3^0}=\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3^0]}$$

$$K_{CaCO_3^0}=\frac{r_{Ca^{2+}}\cdot m_{Ca^{2+}}\cdot r_{CO_3^{2-}}\cdot m_{CO_3^{2-}}}{r_{CaCO_3^0}\cdot m_{CaCO_3^0}} \qquad (1.72)$$

$$K_{MgCO_3^0}=\frac{[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]}{[MgCO_3^0]}$$

$$K_{MgCO_3^0}=\frac{r_{Mg^{2+}}\cdot m_{Mg^{2+}}\cdot r_{CO_3^{2-}}\cdot m_{CO_3^{2-}}}{r_{MgCO_3^0}\cdot m_{MgCO_3^0}} \qquad (1.73)$$

$$K_{NaCO_3^-}=\frac{[Na^+][CO_3^{2-}]}{[NaCO_3^-]}$$

$$K_{NaCO_3^-}=\frac{r_{Na^+}\cdot m_{Na^+}\cdot r_{CO_3^{2-}}\cdot m_{CO_3^{2-}}}{r_{NaCO_3^-}\cdot m_{NaCO_3^-}} \qquad (1.74)$$

上述（1.58）—（1.74）式17个方程中，按惯例，中性离子对的活度系数为1，带电荷离子对的活度系数 $=r_{HCO_3^-}$[10]、[12]，游离离子的活度系数可通过（1.11）和（1.12）式求得，剩下还有17个未知数待求，即10个离子对及7个游离离子。17个未知数的求解，如用手工算，十分繁琐；如利用计算机，则是很方便的事。其计算程序以下列例题说明。

例题1.6

某水分析结果为（离子含量单位为mg/L）：Ca^{2+}，136；Mg^{2+}，63；Na^+，325；K^+，9；HCO_3^-，651；SO_4^{2-}，640；Cl^-，40；pH，7.2；t，10℃。求各溶解组分存在形式的分配，以及水与方解石和白云石溶解反应的饱和指数（SI_C、SI_D）。

1.把mg/L换算为mol/L，求I值

$$I=\frac{1}{2}[2^2(m_{Ca^{2+}}+m_{Mg^{2+}}+m_{SO_4^{2-}}+m_{CO_3^{2-}})+(m_{Na^+}+m_{K^+}+m_{Cl^-}+m_{HCO_3^-}+$$

$$+m_{NaSO_4^-}+m_{KSO_4^-}+m_{NaCO_3^-}+m_{CaHCO_3^+}+m_{MgHCO_3^+})$$

第一次运算时，游离离子$m_{Ca^{2+}}$等以分析结果代入，离子对m_{CaSO_4}等及$m_{CO_3^{2-}}$以零值处理，则

$$I=\frac{1}{2}(43.4\times10^{-3}+2.59\times10^{-3}+6.67\times10^{-3})+(14.13\times10^{-3}$$

$$+0.23\times10^{-3}+1.13\times10^{-3}+10.67\times10^{-3})=3.840\times10^{-3}$$

2.求活度系数

查表1.1，10℃，$A=0.4960$，$B=0.3253$；查表1.2，各离子的a值为，Ca^{2+}，6；Mg^{2+}，8；Na^+，4.5；K^+，3；SO_4^{2-}，4；CO_3^{2-}，5；HCO_3^-，4.5。把上述算得的I值，以及A、B值和各离子的a值代入（1.11）式，求各离子的活度系数为：$r_{Ca^{2+}}=0.523$，$r_{Mg^{2+}}=0.553$，$r_{Na^+}=r_{HCO_3^-}=0.840$，$r_{K^+}=0.829$，$r_{SO_4^{2+}}=0.490$，$r_{CO_3^{2-}}=0.507$。

3.求各游离离子和各离子对浓度

为使计算简化起见，先对有关方程进行数学处理

设 $\frac{r_{Ca^{2+}} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot r_{SO_4^{2-}}}{K_{CaSO_4^0} \cdot r_{CaSO_4^0}} = S_1$，则（1.65）式变为

$$m_{CaSO_4^0} = S_1 \times m_{SO_4^{2-}} \qquad (1.75)$$

设 $\frac{r_{Mg^{2+}} \cdot m_{Mg^{2+}} \cdot r_{SO_4^{2-}}}{K_{MgSO_4^0} \cdot r_{MgSO_4^0}} = S_2$，则（1.66）式变为

$$m_{MgSO_4^0} = S_2 \times m_{SO_4^{2-}} \qquad (1.76)$$

设 $\frac{r_{Na^+} \cdot m_{Na^+} \cdot r_{SO_4^{2-}}}{K_{NaSO_4^-} \cdot r_{NaSO_4^-}} = S_3$，则（1.67）式变为

$$m_{NaSO_4^-} = S_3 \times m_{SO_4^{2-}} \qquad (1.77)$$

设 $\frac{r_{K^+} m_{K^+} \cdot r_{SO_4^{2-}}}{K_{KSO_4^-} \cdot r_{KSO_4^-}} = S_4$，则（1.68）式变为

$$m_{KSO_4^-} = S_4 \times m_{SO_4^{2-}} \qquad (1.78)$$

设 $\frac{r_{Ca^{2+}} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot r_{HCO_3^-}}{K_{CaHCO_3^+} \cdot r_{CaHCO_3^+}} = H_1$，则（1.69）式变为

$$m_{CaHCO_3^+} = H_1 \times m_{HCO_3^-} \qquad (1.79)$$

设 $\frac{r_{Mg^{2+}} \cdot m_{Mg^{2+}} \cdot r_{HCO_3^-}}{K_{MgHCO_3^+} \cdot r_{MgHCO_3^+}} = H_2$，则（1.70）式变为

$$m_{MgHCO_3^+} = H_2 \times m_{HCO_3^-} \qquad (1.80)$$

设 $\frac{r_{Na^+} \cdot m_{Na^+} \cdot r_{HCO_3^{2-}}}{K_{NaHCO_3^0} \cdot r_{NaHCO_3^0}} = H_2$，则（1.71）式变为

$$m_{NaHCO_3^0} = H_3 \times m_{HCO_3^-} \qquad (1.81)$$

设 $\frac{r_{Ca^{2+}} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot r_{CO_3^{2-}}}{K_{CaCO_3^0} \cdot r_{CaCO_3^0}} = C_1$，则(1.72）式变为

$$m_{CaCO_3^0} = C_1 \times m_{CO_3^{2-}} \qquad (1.82)$$

设 $\frac{r_{Mg^{2+}} \cdot m_{Mg^{2+}} \cdot r_{CO_3^{2-}}}{K_{MgCO_3^0} \cdot r_{MgCO_3^0}} = C_2$，则（1.73）式变为

$$m_{MgCO_3^0} = C_2 \times m_{CO_3^{2-}} \qquad (1.83)$$

设 $\frac{r_{Na^+} \cdot m_{Na^+} \cdot r_{CO_3^{2-}}}{K_{NaCO_3^-} \cdot r_{NaCO_3^-}} = C_3$，则（1.74）式变为

$$m_{NaCO_3^-} = C_3 \times m_{CO_3^{2-}} \qquad (1.84)$$

将（1.75）、（1.76）、（1.77）和（1.78）式代入（1.58）式，则

$$m_{SO_4^{2+}}(T) = m_{SO_4^{2-}} + S_1 \times m_{SO_4^{2-}} + S_2 \times m_{SO_4^{2-}} + S_3 \times m_{SO_4^{2-}} + S_4 \times m_{SO_4^{2-}}$$

$$m_{SO_4^{2+}} = m_{SO_4^{2-}}(T) / (1 + S_1 + S_2 + S_3) \qquad (1.85)$$

将（1.79）、（1.80）和（1.81）式代入（1.59）式，则

$$m_{HCO_3^-} = m_{HCO_3^-}(T) / (1 + H_1 + H_2 + H_3) \qquad (1.86)$$

分析结果中无CO_3^{2-}，据(1.36)式，$m_{CO_3^{2-}}$按下式计算

$$m_{CO_3^{2-}} = (K_2 \cdot r_{HCO_3^-} \cdot m_{HCO_3^-}) / (r_{CO_3^{2-}} \cdot 10^{-pH}) \qquad (1.87)$$

查附录，据其注解资料来源中的$K(t)$方程，算出 10℃ 的 活 度 系 数： $K_{CaSO_4^0} =$

$10^{-2.24}$，$K_{MgSO_4^0}=10^{-2.16}$，$K_{CaCO_3^0}=10^{-3.59}$，$K_{CaHCO_3^+}=10^{\quad 81}$；其余用25℃值：$K_{NaSO_4^-}=10^{-0.68}$，$K_{KSO_4^-}=10^{-0.96}$，$K_{NaHCO_3^0}=10^{0.25}$，$K_{NaCO_3^-}=10^{-1.27}$，$K_{MgCO_3^0}=10^{-3.4}$，$K_{MgHCO_3^+}=10^{-0.95}$。

将上述求得的活度系数(中性离子对活度系数为1，带电荷离子对活度系数 $=r_{HCO_3^-}$)、离子对的K值及阳离子浓度（mol/L，第一次运算取分析值）代入有关式子，算出S_1、S_2、S_3、S_4、H_1、H_2、H_3、C_1、C_2及C_3。其结果如下：

$S_1=0.1514$，$S_2=0.1014$，$S_3=0.0331$，$S_4=0.0010$；$H_1=0.0115$，$H_2=0.0127$ $H_3=0.0056$；$C_1=1.3001$，$C_2=1.8240$，$C_3=0.1334$

把上述结果分别代入（1.86）及（1.87）式，则

$$m_{SO_4^{2+}}=5.18\text{mmol/L}=497.2\text{mg/L}$$

$$m_{HCO_3^-}=10.36\text{mmol/L}=632.1\text{mg/L}$$

再把上述得出的$m_{SO_4^{2-}}$和$m_{HCO_3^-}$值，分别代入（1.75）—（1.81）式，得：

$m_{CaSO_4^0}=0.784\text{mmol/L}=75.3\text{mg/L}$，$m_{MgSO_4^0}=0.525\text{mmol/L}=50.4\text{mg/L}$，$m_{NaSO_4^-}=0.172\text{mmol/L}=16.5\text{mg/L}$，$m_{KSO_4^0}=0.005\text{mmol/L}=0.5\text{mg/L}$；$m_{CaHCO_3^+}=0.119\text{mmol/L}=7.3\text{mg/L}$，$m_{MgHCO_3^+}=0.132\text{mmol/L}=8.0\text{mg/L}$，$m_{NaHCO_3^0}=0.058\text{mmol/L}=3.5\text{mg/L}$。

查表1.7，10℃，$K_2=10^{-10.49}$，采用上述求得的$m_{HCO_3^-}$及$r_{HCO_3^-}$值，代入（1.87）式，得：

$$m_{CO_3^{2-}}=0.088\text{mmol/L}=0.528\text{mg/L}$$

将$m_{CO_3^{2-}}$代入（1.82）、（1.83）及（1.84）式，则

$m_{CaCO_3^0}=0.0114\text{mmol/L}=0.686\text{mg/L}$；$m_{MgCO_3^0}=0.0161\text{mmol/L}=0.963\text{mg/L}$，$m_{NaCO_3^-}=0.0012\text{mmol/L}=0.07\text{mg/L}$

将上述数值代入（1.60）式，则$m_{CO_3^{2-}}=0.0375\text{mmol/L}=2.25\text{mg/L}$。

至此，所有离子对的浓度均已求得，将其结果分别代入（1.61）至（1.64）式，求得游离的阳离子浓度及阳离子对浓度（mg/L）

$m_{Ca^{2+}}=3.4-(0.784+0.119+0.011)=2.486\text{mmol/L}=99.4\text{mg/L}$
$m_{CaSO_4^0}=0.784\times40=31.4\text{mg/L}$，$m_{CaHCO_3^+}=0.119\times61=4.8\text{mg/L}$，
$m_{CaCO_3^0}=0.4\text{mg/L}$。
$m_{Mg^{2+}}=2.59-(0.525+0.132+0.016)=1.917\text{mmol/L}=46.6\text{mg/L}$
$m_{CaHCO_3^+}=0.525\times24.3=12.8\text{mg/L}$，$m_{MgHCO_3^+}=0.132\times24.3=3.2\text{mg/L}$，
$m_{NaHCO_3^0}=0.016\times24.3=0.39\text{mg/L}$。
$m_{Na^+}=14.13-(0.172+0.058+0.001)=13.899\text{mmol/L}=319.7\text{mg/L}$
$m_{NaSO_4^-}=0.172\times23=3.95\text{mg/L}$，$m_{NaHCO_3^0}=0.058\times23=1.34\text{mg/L}$，
$m_{NaCO_3^-}=0.001\times23=0.02\text{mg/L}$。

至此，第一次运算已全部结束。然后进行第二次运算，在此次运算中，应把第一次运算所求得各游离离子的浓度及带电荷离子对的浓度代入求I的方程，以便校正I值；并以新的I值，求得新的各离子活度系数；再以新的r_i值及第一次求得的游离离子的m_i值求得新的S_1、……、H_1、……和C_1、……值，及各游离离子和离子对的新值，如此不断的迭代，直至达到新规定的数学期望值（例如，$m_{SO_4^{2-}}$的计算结果，前后两次之差小于0.0001mmol）后，运

算结束。

运算达满意结果后，进行SI_C（方解石）和SI_D（白云石）的运算。

4.SI_C及SI_D的运算

$$SI_C=([Ca^{2+}][CO_3^{2-}])/K_C=(r_{Ca^{2+}}\cdot m_{Ca^{2+}}\cdot r_{CO_3^{2-}}\cdot m_{CO_3^{2-}})/K_C \tag{1.88}$$

$$\begin{aligned}SI_D&=([Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2)/K_D\\&=[(r_{Ca^{2+}}\cdot m_{Ca^{2+}})(r_{Mg^{2+}}\cdot m_{Mg^{2+}})(r_{CO_3^{2-}}\cdot m_{CO_3^{2-}})^2]/K_D\end{aligned} \tag{1.89}$$

上两式中$m_{Ca^{2+}}$、$m_{Mg^{2+}}$及$m_{CO_3^{2-}}$必须是游离离子的浓度（mol）。根据最后的运算结果(列于表1.13），算得$SI_C=1.46$，$SI_D=1.72$，该地下水与水解石处于过饱和状态。本例运算共迭代了7次。

表1.14列举了计算方解石饱和指数（SI_C）和白云石饱和指数（SI_D）的结果。结果表明，如计算不考虑离子对（但考虑活度），表中所列的水样，不管其离子强度I（或TDS）是高还是低，所有的水均与方解石及白云石处于过饱和状态；如若考虑离子对，所有的水均与方解石及白云石处于非饱和状态，继续溶解方解石及白云石。显然，在水与矿物溶解平衡研究中，水中络合物的计算是必不可少的。

表 1.13　地下水中络合物计算结果（例题6）

成　分	$m_{SO_4^{2-}}(T)$	$m_{SO_4^{2-}}$	$m_{CaSO_4^0}$	$m_{MgSO_4^0}$	$m_{NaSO_4^-}$	$m_{KSO_4^-}$
mg/L	640	513.5	64.8	43.7	17.4	0.5
%	100	80.23	10.13	6.83	2.73	0.08
成　分	$m_{HCO_3^-}(T)$	$m_{HCO_3^-}$	$m_{CaHCO_3^+}$	$m_{MgHCO_3^+}$	$m_{NaHCO_3^0}$	
mg/L	651	635.1	5.8	6.5	3.5	
%	100	97.55	0.90	1.00	0.55	
成　分	$m_{CO_3^{2-}}(T)$	$m_{CO_3^{2-}}$	$m_{CaCO_3^0}$	$m_{MgCO_3^0}$	$m_{NaCO_3^-}$	
mg/L	1.93	0.52	0.56	0.7	0.07	
%	100	26.73	28.88	40.75	3.64	
成　分	$m_{Ca^{2+}}(T)$	$m_{Ca^{2+}}$	$m_{CaSO_4^0}$	$m_{CaHCO_3^+}$	$m_{CaCO_3^0}$	
mg/L	136	104.8	27.0	3.8	0.37	
%	100	77.05	19.87	2.81	0.27	
成　分	$m_{Mg^{2+}}(T)$	$m_{Mg^{2+}}$	$m_{MgSO_4^0}$	$m_{MgHCO_3^+}$	$m_{MgCO_3^0}$	
mg/L	63	49.0	11.1	2.6	0.32	
%	100	77.82	17.55	4.12	0.51	
成　分	$m_{Na^+}(T)$	m_{Na^+}	$m_{NaSO_4^-}$	$m_{NaHCO_3^0}$	$m_{NaCO_3^-}$	
mg/L	325	319.4	4.2	1.3	0.02	
%	100	98.29	1.29	0.41	0.00	
成　分	$m_{K^+}(T)$	m_{K^+}	$m_{KSO_4^-}$			
mg/L	9	8.8	0.2			
%	100	97.6	2.40			

表1.14 用两种方法计算SI_c和SI_D的结果对比

编号	I ×10⁻³ (mol/L)	TDS (mg/L)	未考虑离子对		考虑离子对	
			SI_c	SI_D	SI_c	SI_D
1	3.81	153	1.55	2.67	0.60	0.40
2	6.84	241	1.88	2.96	0.56	0.26
3	7.08	238	1.72	4.67	0.48	0.36
4	5.29	180	1.75	2.55	0.60	0.30
5	7.76	267	2.44	5.19	0.68	0.40
6	12.85	431	1.22	2.19	0.25	0.09
7	33.02	1538	3.89	12.19	0.77	0.19

*原始资料来源：1至6号取自文献[10]，7号取自文献[7]。

第四节 氧化还原作用

一、氧化还原平衡基本原理

（一）半反应式

在化学反应中，某些物质失去电子，发生氧化反应，则此物质称为还原剂；某些物质获得电子，发生还原反应，则此物质称为氧化剂。在反应中氧化和还原反应同时发生，氧化剂和还原剂同时存在，因此称为氧化还原反应。但是，在通常的化学反应式中并没有表示出电子转移和得失的过程。例如，在游离氧的作用下，Fe^{2+}变为Fe^{3+}的反应常用下列表示：

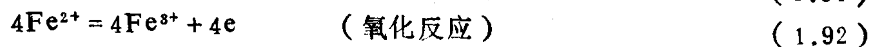


$$4Fe^{2+}+O_2+4H^+=4Fe^{3+}+2H_2O \qquad (1.90)$$

实质上，上述反应是一个氧化反应和一个还原反应相互争夺电子的过程，其反应分别如下：



$$O_2+4H^++4e=2H_2O \qquad （还原反应） \qquad (1.91)$$



$$4Fe^{2+}=4Fe^{3+}+4e \qquad （氧化反应） \qquad (1.92)$$

上述（1.91）和（1.92）式称半反应式，“e”表示带负电荷的电子；其中（1.91）式是表示还原反应的半反应式，氧化态（O^0）和电子写在式的左侧，还原态（O^{2-}）等在式的右侧；（1.92）式是表示氧化反应的半反应式，式的左侧为还原态（Fe^{2+}），右侧为氧化态（Fe^{3+}）和电子。按国际惯例，半反应式以还原形式表示，本书也遵守此惯例。（1.90）式是（1.91）和（1.92）式联合的结果，（1.90）式称为完全反应式，式中没有自由电子。

地下水系统中有意义的某些半反应式列见表1.15。

（二）标准氧化还原电位

在标准状态下，金属与含有该金属离子且活度为1mol的溶液相接触的电位称为该金属的标准电极电位（以氢的标准电极电位为零测定）。由于标准电极电位表示物质氧化性及还原性的强弱，所以又称为标准氧化还原电位，以符号E^0表示，其单位为V。每个半反应式都有它的E^0值，例如：

表1.15　地下水系统中多种组分的氧化还原半反应式

序　号	半　　反　　应　　式
1	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$
2	$2H^+ + 2e = H_2(g)$
3	$2H_2O + 2e = H_2(g) + 2OH^-$
4	$2NO_3^- + 12H^+ + 10e = N_2(g) + 6H_2O$
5	$2NO_3^- + 10H^+ + 8e = N_2O(g) + 5H_2O$
6	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 4e = S^{2-} + 4H_2O$
7	$SO_4^{2-} + 9H^+ + 4e = HS^- + 4H_2O$
8	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 4e = H_2S(g) + 4H_2O$
9	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S(s) + 4H_2O$
10	$S(s) + 2H^+ + 2e = H_2S(g)$
11	$Fe(OH)_3(s) + 3H^+ + e = Fe^{2+} + 3H_2O$
12	$Fe(OH)_3(s) + H^+ + e = Fe(OH)_2(s) + H_2O$
13	$FeS_2(s) + 4H^+ + 2e = Fe^{2+} + 2H_2S(g)$
14	$Fe^{2+} + 2S(s) + 2e = FeS_2(s)$
15	$Mn^{2+} + 2e = Mn(s)$



$$Pb^{2+} + 2e = Pb, \qquad E^0 = -0.126V$$



$$F_2 + 2e = 2F^-, \qquad E^0 = +2.89V$$

半反应中物质的氧化态和还原态称为相应的氧化还原电对，如上式中的Pb^{2+}/Pb和F^-/F，其标准氧化还原电位通常记作E^0Pb^{2+}/Pb。E^0值的大小表征其氧化或还原的能力。E^0值越大，表示该电对中的氧化态吸引电子能力强，为较强的氧化剂，如上述的$E^0F/F^- = +2.89V$，其氧化态（F）吸引电子能力强，所以它在水中以F^-出现；而$E^0Pb^{2+}/Pb = -0.126V$，E^0值小，其还原态（Pb）失去电子的倾向大，所以它在水中多以Pb^{2+}出现。

（三）能斯特（Nernst）方程

氧化还原电位（Eh）　在实际的系统中，参加氧化还原反应的组分其活度一般都不是1mol，则该反应达平衡时的电位称为氧化还原电位，以Eh表示，单位为V。

Eh值与E^0值和参加组分的活度有关，表示这种关系的方程称为能斯特方程：

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[氧化态]}{[还原态]} \tag{1.93}$$

式中，Eh和E^0分别为氧化还原电位和标准氧化还原电位，其单位为V；R为气体常数，等于0.008314kJ/mol；T为绝对温度（K）；n为反应中的电子数；F为法拉第常数，等于96.564kJ/V；方括弧代表活度。把（1.93）式变为常用对数形式：

$$Eh = E^0 + \frac{2.303RT}{nF}\log\frac{[氧化态]}{[还原态]} \tag{1.94}$$

在标准状态下，（1.94）式变为

$$\mathrm{Eh}=E^0+\frac{0.059}{n}\lg\frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \tag{1.95}$$

在达到反应平衡时，E^0值可按下式求得：

$$E^0=\frac{-\Delta G_r}{nF} \tag{1.96}$$

因为$F=96.564\mathrm{kJ/V}$，故（1.96）式可变为

$$E^0=\frac{-\Delta G_r}{96.564n} \tag{1.97}$$

上式中ΔG_r为反应标准自由能变化（kJ/mol），其它符号含义同前。只要有可利用的热力学常数，就可算得E^0。

20世纪60年代，国外一些学者建议以pE代替Eh表示氧化还原电位，$\mathrm{pE}=-\lg[\mathrm{e}]$。pE与Eh的关系如下

$$\mathrm{pE}=\frac{nF}{2.303RT}\mathrm{Eh} \tag{1.98}$$

式中符号含义同前。在标准状态下，（1.98）式变为：

$$\mathrm{pE}=16.89\mathrm{Eh} \tag{1.99}$$

氧化还原反应是一种可逆反应，因此它也服从化学平衡规律，可用质量作用定律来描述，并有相应的平衡常数。

对于一般的半反应来说：



$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}+n\mathrm{e}=c\mathrm{C}+d\mathrm{D} \tag{1.100}$$

按质量作用定律可写为：

$$K=\frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b[\mathrm{e}]^n} \tag{1.101}$$

例如，我们考虑（1.91）式的半反应，则其平衡常数可表示为：

$$K=\frac{[\mathrm{H_2O}]^2}{p_{\mathrm{O_2}}[\mathrm{H^+}]^4[\mathrm{e}]^4} \tag{1.102}$$

$[\mathrm{H_2O}]$为1，则（1.102）式变为：

$$K=\frac{1}{p_{\mathrm{O_2}}[\mathrm{H^+}]^4[\mathrm{e}]^4} \tag{1.103}$$

查附录1的ΔG_f数据，H_2O和H^+的ΔG_f分别为237.2kJ和零，据（1.6）式可算得，$\Delta G_r=-474.4\mathrm{kJ/mol}$，代入（1.8)式，求得：$K=10^{83.0}$。为了得到以pE表示的氧化还原电位的表达式，将（1.103）式两边取对数，则

$$\lg K=\lg 1-\lg p_{\mathrm{O_2}}-4\lg[\mathrm{H^+}]-4\lg \mathrm{e}$$

因$\mathrm{pH}=-\lg[\mathrm{H^+}]$，$\mathrm{pE}=-\lg\mathrm{e}$，所以上式变为：

$$\lg K=-\lg p_{\mathrm{O_2}}+4\mathrm{pH}+4\mathrm{pE}$$

$$\mathrm{pE}=(\lg K+\log p_{\mathrm{O_2}}-4\mathrm{pH})\div 4$$

$$\mathrm{pE}=\frac{\lg K}{4}+\frac{1}{4}\log p_{\mathrm{O_2}}-\mathrm{pH} \tag{1.104}$$

把上面求得的K值代入（1.104）式，则

$$\mathrm{pE}=20.75+\frac{1}{4}\lg p_{\mathrm{O_2}}-\mathrm{pH} \tag{1.105}$$

如果p_{O_2}和pH值已知，则可算出该反应的pE值。

又例如，我们考虑（1.92）式的半反应，其平衡常数可表示为：

$$K=\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}][e]} \qquad (1.106)$$

查附录1，Fe^{2+}和Fe^{3+}的ΔG_f分别为-78.9kJ/mol和-4.6kJ/mol，按（1.6）式可算得，$\Delta G_r=-74.3$ kJ/mol，代入（1.8）式，求得：$K=10^{13.0}$，将（1.106）两边取对数经整理后得：

$$pE=13.0+\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \qquad (1.107)$$

如果（1.90）式所述的氧化还原反应处于平衡状态，而p_{O_2}、pH值及铁的浓度已知，那么根据（1.91）和（1.92）两个半反应式所算得的pE值应该是相同的。尽管溶液中有多种溶解组分，但达到平衡时，只有一个pE（Eh）值，正如任何一种溶液只有一个pH值一样。但是，在实际的地下水系统中，情况比较复杂。以上述平衡模型所预测的氧化还原物质的浓度，往往与实际情况相差甚远。因为在地下水环境中，很多氧化还原反应十分缓慢，没有达到平衡，而且很多反应是不可逆的；此外，在孔隙介质的一些微环境中，可能存在着能催化许多氧化还原反应的细菌，但这种情况并不能代表整个地下水流的宏观环境。这种情况是我们在研究地下水系统的氧化还原平衡时应注意到的；但并不等于我们应否定氧化还原平衡计算，相反，计算值与实测值的差别，往往也能得到一些有价值的认识。

二、Eh-pH图的绘制

Eh-pH图是以Eh为纵坐标，pH为横坐标，表示在一定的Eh值和pH值范围内，各种溶解组分及固体组分稳定场的图解，因此也称为稳定场图。应该注意的是，Eh-pH图只是表示在标准状态下，氧化还原反应达到平衡状态时，水溶液中各种溶解组分及固体的稳定场，而天然地下水系统通常都偏离平衡状态。Eh-pH图能预测在一定Eh-pH范围内，可能出现的溶解组分及固体种类，但不能预计其反应速率。

为了更好地了解Eh-pH图，以及应用它来解释一些水文地球化学问题，有必要了解绘制Eh-pH图的方法和程序。为此，下面介绍一种比较简单的$Fe-H_2O-O_2$系统的Eh-pH图的绘制。

由于我们所关心的是水环境中溶解物质与矿物反应的平衡，所以，在研究任何一个Eh-pH图时，都必须首先研究水本身的稳定场。

水稳定场上限由水和氧之间的反应来确定。其反应如下：



$$O_2+4H^++4e=2H_2O \qquad (1.108)$$

在标准状态下，据（1.95）式，则

$$Eh=E^0+\frac{0.059}{4}\lg\frac{p_{O_2}\cdot[H^+]^4}{[H_2O]^2} \qquad (1.109)$$

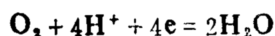
因为H_2O活度为1，（1.109）式变为：

$$Eh=E^0+\frac{0.059}{4}\lg(p_{O_2}\cdot[H^+]^4) \qquad (1.110)$$

在近地表的水环境中，氧的分压p_{O_2}不会大于1，所以选定$p_{O_2}=1$为其上限，且因为$pH=-\lg[H^+]$，故（1.110）式变为

$$Eh=E^0-0.059pH \qquad (1.111)$$

据（1.97）式，求E^0，首先求得ΔG_r值



$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$$

$$\Delta G_f \quad 0 \quad 0 \quad 2\times -237.2 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\Delta G_r = 2\times(-237.2) - (0+0) = -474.4\text{kJ/mol}$$

把求得的ΔG_r值代入（1.97）式，则

$$E^0 = 1.23\text{V}$$

把E^0值代入（1.111）式，则

$$\text{Eh} = 1.23 - 0.059\text{pH} \quad (1.112)$$

（1.112）式是H_2O稳定场上限的Eh-pH方程，表示于图1.4中（a）的A线。

水的稳定场下限由下列半反应式确定



$$2H^+ + 2e = H_2 \quad (1.113)$$

在标准状态下，据（1.95）式，则

$$\text{Eh} = E^0 + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} \quad (1.114)$$

因为在近地表环境中，p_{H_2}不会大于1，所以取$p_{H_2}=1$为其下限，则（1.114）式变为：

$$\text{Fh} = E^0 + 0.059\lg[H^+]$$

$$\text{Eh} = E^0 - 0.059\text{pH} \quad (1.115)$$

由于（1.113）式中H^+及H_2的ΔG_f都为零，故$\Delta G_r = 0$，（1.115）式变为：

$$\text{Eh} = -0.059\text{pH} \quad (1.116)$$

（1.116）式是H_2O稳定场下限的Eh-pH方程，表示于图1.4中(a)的B线。图1.4（a）说明，在A和B线间，H_2O是稳定的，以外是不稳定的。A线上方为氧化水，B线下方为还原水。

在绘制$Fe-H_2O-O_2$系统的Eh-pH图时，必须首先规定存在该系统中铁的种类。假定，溶解组分只考虑简单的游离离子Fe^{2+}和Fe^{3+}，不考虑其离子对；固体组分只考虑$Fe(OH)_2$和$Fe(oH)_3$。

Fe^{2+}和Fe^{3+}的半反应式如下



$$Fe^{2+} + 2e = Fe \quad (1.117)$$



$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \quad (1.118)$$

查附录1，Fe、Fe^{2+}和Fe^{3+}的ΔG_f值分别为0、-78.87及-4.6（kJ/mol），则（1.117）及（1.118）式的ΔG_r分别为78.87和-74.27（kJ/mol），按（1.97）式分别算得

$$E^0 = -0.41\text{V} \quad (1.119)$$

$$E^0 = 0.77\text{V} \quad (1.120)$$

对于（1.117）式来说，其能斯特方程为：

$$\text{Eh} = E^0 + \frac{0.059}{2}\lg[Fe^{2+}] \quad (1.121)$$

按惯例，必须规定Fe^{2+}的活度，才能算出其相应的Eh值．假定$[Fe^{2+}] = 10^{-5}$mol，则（1.121）方程表为：

$$\text{Eh} = -0.56\text{V} \quad (1.122)$$

（1.122）式为Fe^{2+}稳定场的下限，表示于图1.4（b）的C线。

对于（1.118）式来说，其能斯特方程为：

$$Eh = E^0 + 0.059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (1.123)$$

按惯例，规定$[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]$，则（1.123）式变为：

$$Eh = 0.77V \quad (1.124)$$

（1.124）式为Fe^{2+}稳定场的上限，Fe^{3+}稳定场的下限，表示于图1.4（b）中的D线。从该图看出，（1.117）和（1.118）式的反应与pH无关，在Eh-pH图上为两条平行的水平线。

铁的氢氧化物反应如下：



$$Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2OH^- \quad (1.125)$$



$$Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3OH^- \quad (1.126)$$

查附录1，并算出（1.125）和（1.126）式的ΔG_r值分别为93.10和220.1（kJ/mol）；将ΔG_r值代入（1.8）式，算得其$\lg K$值分别为－16.29和－38.52。

据（1.125）式，则

$$K = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{[Fe(OH)_2]}$$，　　因为$[Fe(OH)_2]=1$，所以

$$K = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

$$\lg K = \lg[Fe^{2+}] + 2\lg[OH^-] \quad (1.127)$$

据（1.21）式，则

$\lg[OH^-] = \lg K_W - \lg[H^+]$，因为$pH = -\lg[H^+]$，所以

$$\lg[OH^-] = \lg K_W + pH \quad (1.128)$$

将（1.128）式代入（1.127）式，整理后得

$$pH = \frac{\lg K - \lg[Fe^{2+}]}{2} - \lg K_W \quad (1.129)$$

据上述计算，$\lg K = -16.29$；假定$[Fe^{2+}] = 10^{-5}$mol；查表1.6，25℃时，$K_W = 10^{-14}$。将上述数值代入（1.129）式，则

$$pH = 8.36 \quad (1.130)$$

用同样方法处理（1.126）式，则

$$pH = 2.76 \quad (1.131)$$

将（1.130）和（1.131）式表示于图1.4（b）中的E线和F线，E线为Fe^{2+}稳定场的上限，F线为Fe^{3+}稳定场的上限。据图1.4（b）说明，当pH＞2.76时，（1.126）式的反应不会发生，而产生下列反应：



$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e = Fe^{2+} + 3H_2O \quad (1.132)$$

查附录1中的ΔG_f值，算得(1.132)式的$\Delta G_r = -93.9$kJ/mol，代入（1.97）式，则$E^0 = 0.972$V。（1.132）式的能斯特方程如下：

$$Eh = E^0 + 0.059\lg\frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} \quad (1.133)$$

把E^0（0.972V）和$[Fe^{2+}]$（10^{-5}mol）值代入（1.133），则

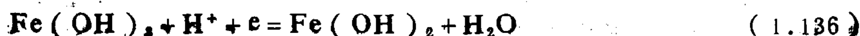
$$Eh = 1.267 - 0.177pH \quad (1.134)$$

（1.134）式表示于图1.4（b）中的G线，它是Fe^{2+}和$Fe(OH)_3$稳定场的分界线。

当pH＞8.36时，涉及Fe^{2+}的反应由下列与$Fe(OH)_2$有关的反应所替代。



$$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e = Fe + 2H_2O \quad (1.135)$$



$$Fe(OH)_3 + H^+ + e = Fe(OH)_2 + H_2O \quad (1.136)$$

查附录1，算得（1.135）和（1.136）式的ΔG_r值分别为12.2和－27.2（kJ/mol），代入（1.97）式，求得其E^0值分别为－0.06和0.28（V）。

（1.135）和（1.136）的能斯特方程分别为

$$Eh = E^0 + \frac{0.059}{2}\lg[H^+]^2 \quad (1.137)$$

$$Eh = E^0 + 0.059\lg[H^+] \quad (1.138)$$

将E^0值代入上述两式，则

$$Eh = -0.06 - 0.059pH \quad (1.139)$$

$$Eh = 0.28 - 0.059pH \quad (1.140)$$

（1.139）和（1.140）式分别以I线和H线表示（图1.4（b））。I线为$Fe(OH)_2$稳定场的下限；而H线是$Fe(OH)_3$稳定场的下限，$Fe(OH)_2$稳定场的上限。

把代表上述所有反应的线综合表示于图1.4（c）。应说明的是，I线位于H_2O稳定场下限的B线的下方，因此I线无意义，图1.4（c）省去。从图1.4（c）中可清楚地看出Fe^{2+}、Fe^{3+}、$Fe(OH)_2(s)$及$Fe(OH)_3(s)$稳定场的范围。例如，在$[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]=10^{-5}$mol的情况下，Eh≥0.77V，pH＜2.76时，Fe^{3+}是稳定的，超出此范围，可能形成$Fe(OH)_3(s)$，或转变为Fe^{2+}；而当pH＞8.36，Eh＜－2.10V时，可能形成$Fe(OH)_2(s)$沉淀。

以上所述，仅仅涉及铁的溶解组分和铁的氢氧化物固体的Eh-pH图。实际上，含铁的难溶固体还有许多，在地下水系统中常见的还有$FeCO_3$、FeS_2，此外，还有Fe_3O_4、Fe_2O_3。要编制包含有铁的所有溶解组分及固体的Eh-pH图是相当复杂和繁琐的事。一

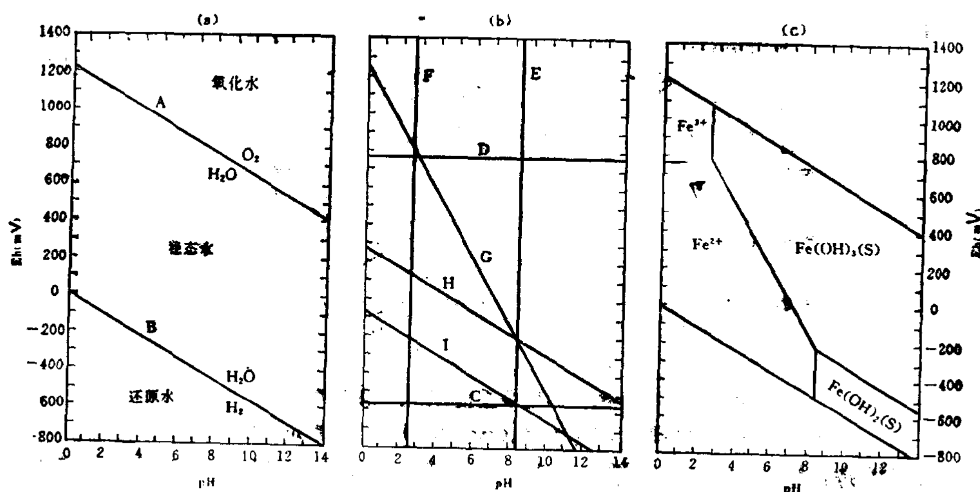


图 1.4 $Fe-H_2O-O_2$系统Eh-ph值图（25°C，10^5Pa，$[Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]=10^{-5}$mol）

（a）水的稳定场；（b）$Fe-H_2O-O_2$系统的构造线；（c）表示溶解组分及固体稳定场的完全图解

般来说，都是根据研究目的，编制相应的Eh-pH图，或者利用前人研究成果，解释一些水文地球化学问题。

无论何种系统的Eh-pH值图，都是表示在某种条件下溶解组分及固体的稳定场范围，因此，在利用文献中的Eh-pH图时，一定要注意它所规定的条件。例如图1.5，该图是Fe-S-C-H_2O系统Eh-pH图，其规定的条件是，SO_4^{2-} = 9.6mg/L，HCO_3^- = 61mg/L，101325Pa，25℃。如果规定的条件变化，有关组分的稳定场范围也产生变化。因此，在解释某些水文地球化学问题时，Eh-pH图只能起指导作用，说明在一定的Eh和pH范围内，出现哪些稳定的溶解组分和固体；当Eh和pH改变时，可能产生哪种氧化还原反应。

为了说明如何利用Eh-pH图解释一些水文地球化学现象，特以图1.5加以阐述。从该图看出，当[Fe^{2+}] = 10^{-4}mol/L = 5.58mg/L时，在pH<6.2、Eh = −0.08—+2.1V的范围内，Fe^{2+}在水中是稳定的；如pH值稳定在6.2不变，Eh>+0.21V，则可能产生$Fe(oH)_3$沉淀；一些含Fe^{2+}较高的地下水，刚抽出来时，透明无色，不久，就出现红褐色的悬浮物，这就是Eh升高引起$Fe(OH)_3$沉淀的结果；如Eh不变，pH升高，大于6.2，从图2.5可以看出，可能产生$FeCO_3$沉淀。长期抽取含Fe^{2+}较高的地下水的井，其过滤器往往产生堵塞，这是由于抽水过程中引起CO_2逸散，地下水pH升高，引起$FeCO_3$沉淀的结果。

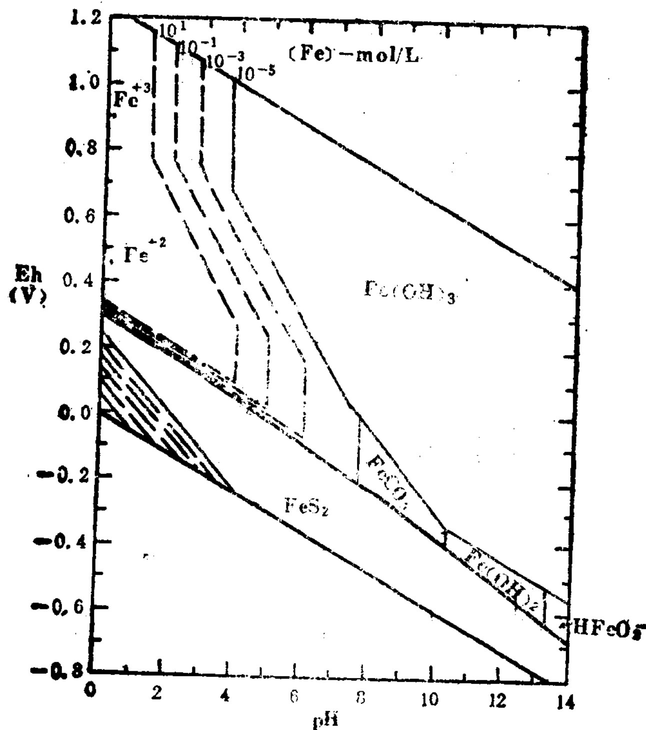


图 1.5 Fe-S-C-H_2O系统Eh-pH图[18]
（25 ℃，101325Pa，SO_4^{2-} = 9.6mg/L，HCO_3^- = 61mg/L）

应该说明的是，把Eh-pH图应用于实际时，有其局限性，因为：（1）所有的Eh-pH图都是代表标准状态下的稳定场范围，而实际情况常常偏离标准状态；（2）野外实测的Eh值并不与某种金属离子严格相关；（3）Eh-pH图的绘制并未考虑离子强度及离子络合的影响。因此，Eh pH图是一种简化的理想模型。

三、地下水中的氧化还原反应

（一）地下水中主要的氧化还原元素

地下水中的许多反应涉及气相、液相及固相间的电子转换，其结果是使反应物和生成物氧化态发生变化，“氧化态”有时也称为氧化数。地下水中有许多具有一种以上氧化态的元素，这些元素对氧化还原反应很敏感，因此有些学者[4]把它们称为氧化还原元素，这些元素随地下水中氧化还原环境的变化，其反应也发生变化。

地下水中主要的氧化还原元素有：

铁　Fe（0）；Fe^{2+}（Ⅱ），$FeCO_3$（Ⅱ），$Fe(OH)_2$（Ⅱ），FeO（Ⅱ）；Fe^{3+}（Ⅲ），$Fe(OH)_3$（Ⅲ），Fe_2O_3（Ⅲ）。

氮　N_2（0）；N_2O（Ⅰ）；NO_2^-（Ⅲ）；NO_3^-（Ⅴ），NH_4^+（－Ⅲ），NH_3（－Ⅲ）。

硫　S（0）；SO_3^{2-}（Ⅳ），SO_4^{2-}（Ⅵ）；FeS_2（－Ⅰ）；H_2S（－Ⅱ），HS^-（－Ⅱ），FeS（－Ⅱ）。

锰　Mn^{2+}（Ⅱ），$MnCO_3$（Ⅱ），$Mn(OH)_2$（Ⅱ）；Mn^{4+}（Ⅳ），MnO_2（Ⅳ）。

铬　$Cr(OH)^+$（Ⅲ），Cr_2O_3（Ⅲ），$Cr(OH)_3$（Ⅲ）；CrO_4^{2-}（Ⅵ），$HCrO_4^-$（Ⅵ）。

砷　AsO_3^{3-}（Ⅲ），$HAsO_3^{2-}$（Ⅲ），As_2O_3（Ⅲ）；AsO_4^{3-}（Ⅴ），$HAsO_4^{2-}$（Ⅴ），$FeAsO_4$（Ⅴ）。

上述括弧中的罗马数字是元素的氧化数，即常说的价态，除以上所述外，地下水还有一些多氧化态的元素，如U、Se、Hg等。

（二）控制地下水系统氧化还原状态的因素

地下水系统氧化还原状态主要取决于通过循环进入该系统的氧量，以及通过细菌分解有机物所消耗的氧量，或氧化低价金属硫化物、含铁的硅酸盐和碳酸盐所消耗的氧量。如进入该系统的氧量大于或等于所消耗的氧量，则系统内处于氧化状态，或称为好氧状态；反之，则处于还原状态，或称为厌气状态。

一般来说，水中实测的Eh值，是定量判别地下水氧化还原状态的参数。当pH＝7的天然水与大气接触时，所测得的Eh值，在0.35—0.5V间，这种水显然是处于强氧化状态；当水的Eh值为负值时，一般称这种水处于还原状态，水中的Eh值负值越大，其还原性越强，称为强还原环境。但是，至目前为止，还没有一位学者明确提出氧化状态和还原状态的临界值（Eh值）。只有德国的一位学者梅思斯（G.Martthess）[5]提出，当地下水温为8℃时，氧化状态和还原状态间的水中溶解氧的临界浓度为0.01—0.7mg/L。各种元素氧化还原反应的Eh也不尽相同，例如，当水中Eh＞0.25V时，开始产生硝化作用，NH_4^+转变为NO_3^-，即N（－Ⅲ）氧化为N（Ⅴ）；当水中Eh＜0.25V时，开始产生反硝化作用、NO_3^-转化为N_2或N_2O，即N（Ⅴ）还原为N_2O（0）或N（Ⅰ）。

地下水中的Eh测量十分困难，其原因是多方面的。第一，测量Eh多用铂金电极，而铂金电极仅对很少数的氧化还原电对有满意的反应，而对O_2/H_2O、NO_3^-/N_2、SO_4^{2-}/H_2S、CO_2/CH_4、N_2/NH_4^+没反应。对于含有多种氧化还原电对的地下水而言，只有用含有少量铁氧化物/亚铁氧化物氧化还原电对的平衡盒(Equilbration cell)与水平衡一定时间后，再用铂金电极测量，才能获得比较满意的Eh值。但这种装置很难应用于现场的实

际测量[4]。第二，地下水的Eh一般都低于与大气接触的地表水的Eh值，因此在测量地下水的Eh值时，要十分仔细避免与大气接触，特别是在测量处于比较强还原状态的地下水的Eh值时，更应如此。但实际的现场测量很难做到。所以，实测的Eh值往有偏差。第三，从理论上讲，大多数地下水都没有达到氧化还原反应平衡状态，要测量这种水的Eh值，很难得到满意的结果。鉴于上述原因，绝大多数的水分析结果都缺少Eh值。

在水文地球化学研究中，往往要判别地下水的氧化还原状态，为此，不得不借助于某些影响因素的分析。其影响因素如下：

1.包气带的性质及其透气性。在基岩山区，如裂隙发育，则水通过包气带补给时，含氧量高，又没有更多的有机物分解消耗水中溶解氧，所以地下水面以上的包气带均处于氧化状态，其氧化带的深度较大，但随气候条件、地形条件以及包气带消耗氧的物质的多少而变化。据文献[5]记载，在蒙大拿的一个铜矿区，硫化物的氧化深度为130m；在阿利桑那一铜矿区，在470m深处仍发现被氧化的铜矿；而费尔布里奇（Fairbridge）[5]认为，氧化深度可能超过5000m，甚至8000m。在金属硫化物矿床区，包气带中下渗水的一个特征是含有高浓度的SO_4^{2-}，有时可超过1000mg/L。与前述情况相反，在松散沉积物地区，特别是颗粒细的沉积物地区，水渗过包气带时，水中的溶解氧很快就被地层中的有机物所消耗，所以其Eh值较低。

2.含水层中有机物及其它还原剂的含量。含水层中有机物含量及有机物的活性变化很大。在沉积岩里，虽然存在着许多有机物，但多数可能是难降解的非活性有机物，它们很难为细菌所利用，因为在漫长的地质历史中易于代谢的有机物已被细菌代谢所消耗，而且在温度和压力升高过程中，许多有机物转变为非活性的有机物。例如，在煤层地下水中，硫还原菌很难利用其中的有机物，脱硫酸作用过程十分缓慢，所以其地下水中的SO_4^{2-}较高，地下水的Eh值不很低，处于相对比较氧化的环境。而在油气田地下水中则不同，该系统中的有机物多属活性有机物，可被细菌所利用，有机物的分解消耗大量的氧，使地下水处于强还原环境，水中几乎没有SO_4^{2-}。在松散沉积物含水层中，颗粒越粗，其有机物含量也低，地下水通常处于比较氧化的条件；而颗粒越细，其有机物含量也较高，地下水通常处于相对比较还原的条件。例如，长江中下游第四纪河流沉积物地下水Fe^{2+}浓度高即与此有关。除了有机物这类还原剂外，还有无机还原剂，比如含二价铁的硅酸盐及硫化物等。无机还原剂的存在也影响地下水系统的氧化还原条件。例如，罗伯逊（Robertson, F.N.）[8]的研究证明，在阿利桑那州一河谷下部细粒含水层地下水中，Cr^{6+}含量较高，达0.22mg/L，其Eh一般都大于250mV，属碱性弱氧化条件。他认为地下水保持这种特征的原因是含水层中既缺乏有机物，也决乏二价铁的硅酸盐矿物（辉石类、角闪石类）和含二价铁的其它矿物。

3.地下水循环途径。由于引起Eh降低所涉及细菌的氧化还原反应是缓慢的，所以地下水的Eh值在很大程度上取决于地下水在含水层的滞留时间。一般来说，滞留时间取决地下水流速，以及从补给到排泄的径流长度。滞留时间越长，水中的Eh值越低。例如，文献[8]中曾记录了一灰岩含水层地下水化学成分沿流程的变化：在潜水露头处，水中含溶解氧、NO_3^-和SO_4^{2-}，Eh较高，约400mV；地下水进入承压含水层后，溶解氧及NO_3^-变为零，井口可闻到H_2S味；径流至约28km处，Eh降至-100mV。作者认为，含水层含有2%有机物，呈分散形式分布，Eh下降是有机物不断分解耗氧所致。就水化学特征而论，地下水还

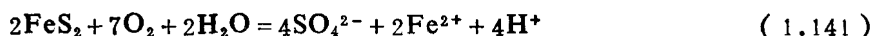
原环境的标志是水中Fe^{2+}、Mn^{2+}、HS^-和NH_4^+浓度高，HCO_3^-浓度也较高。文献[8]资料表明，在还原状态的地下水中，某些成分的最高浓度为：Fe^{2+}，700mg/L；Mn^{2+}，155mg/L；NH_4^+，1460mg/L；HCO_3^-，2046mg/L。

（三）消耗氧的氧化还原反应

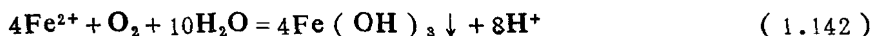
氧是强氧化剂，它可以使许多物质氧化。无论是大气降水或地表水，都含有来自大气中的氧，在水中以溶解氧的形式存在，25℃时，其浓度为9mg/L。地下水系统中，消耗氧的氧化还原反应，多半发生在地下水面以上的包气带里。这种反应的结果是，使某些成分增加，如SO_4^{2-}、NO_3^-、H^+等；产生某些沉淀，如$Fe(OH)_3$、MnO_2等，使有关成分的浓度降低。表1.16所列举的氧化还原反应，就是消耗氧的氧化还原反应。在这些反应中，氧被还原，其他元素被氧化。反应的结果，多半产生H^+。如若存在水与其他矿物的反应消耗H^+，则水的pH值不会明显升高；如以这种方式反应的矿物不存在，则产生酸性水。例如，煤矿或金属硫化矿床的矿坑排水呈酸性；如这种水排出后遇到灰岩，$CaCO_3$的溶解可使pH升高。其具体反应如下（以FeS_2与水反应为例）：

表 1.16 消耗氧的氧化还原反应

序	反应类型	反应式
1	硫的氧化作用	$2O_2 + H_2S^- = SO_4^{2-} + H^+$
2	铁的氧化作用	$O_2 + 4Fe^{2+} + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O$
3	氮的硝化作用	$2O_2 + NH_4^+ = NO_3^- + 2H^+ + H_2O$
4	锰的氧化作用	$O_2 + 2Mn^{2+} + 2H_2O = 2MnO_2 + 4H^+$
5	黄铁矿的氧化作用	$15O_2 + 4FeS_2 + 14H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-} + 16H^+$



$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 4SO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 4H^+ \quad (1.141)$$



$$4Fe^{2+} + O_2 + 10H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 8H^+ \quad (1.142)$$



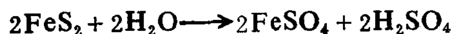
$$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (1.143)$$

从上述反应看出，反应的第一步(2.141式)是FeS_2被氧化并溶解于水中，产生含Fe^{2+}和SO_4^{2-}的酸性水；反应的第二步(1.142式)，水中的Fe^{2+}被氧化，形成Fe(OH)沉淀，变成SO_4^{2+}浓度高的酸性水，这类矿山排水沟中，常常看到铁褐色薄膜就是$Fe(OH)_3$沉淀的结果。反应的第三步（1.143式），水遇到灰岩，产生$CaCO_3$溶解，pH降低，水中Ca^{2+}增加。

例题1.7

一供水井，井深91.5m，含水层为含黄铁矿的绢云母片岩。连续抽水13个月，水位下降36.5m，在这期间，水中SO_4^{2-}浓度在13mg/L左右，变化不大。停抽4个月，再次抽水时，第一天的水样中，$SO_4^{2-} = 1330$mg/L，$Fe^{2+} = 365$mg/L，pH = 2.5；此后，水中的SO_4^{2-}和Fe不断降低，pH升高。试解释这种现象出现的原因。

据题意所述，由于水位下降很大，所以形成了一个漏斗区；在漏斗区内，原来的含水层变为包气带，因此绢云母片岩中的黄铁矿被氧化，其反应如下：



$$2FeS_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

停抽期间，水位逐渐恢复，使第一次抽水所形成的降落漏斗区又充满了水，黄铁矿氧化所产生的SO_4^{2-}和H^+进入水中，并溶解$FeSO_4$。结果，在漏斗区内形成一个SO_4^{2-}、Fe^{2+}及H^+浓

度高的局部污染晕。再次抽水时，这部分水首先被抽出，从而出现第一天水样中SO_4^{2-}、Fe^{2+}浓度高，pH低的现象；随着抽水继续，原漏斗区外的水流入与漏斗区的水混合。因此产生SO_4^{2-}、Fe^{2+}和H^+逐渐降低的现象。这种现象是地下水系统中典型的氧化还原过程。

（四）消耗有机物的氧化还原反应

含氧水在入渗补给过程中，在含水层流动过程中，水中的溶解氧不断被有机物的氧化分解所消耗，其反应如下：



$$O_2 + CH_2O = CO_2 + H_2O \tag{1.144}$$

上述谈到，25℃时，水中溶解氧为9mg/L。据（1.144）式计算，仅用8mg/L的有机物（CH_2O）就会把9mg/L的溶解氧消耗尽。所以，只要包气带及含水层里有少量的有机物，水中的溶解氧就会很快被耗尽，水变成嫌氧状态，地下水环境变得更加还原。然而，在这样的情况下，氧化还原反应在一定的条件下仍然继续进行。其反应条件是：（1）水中有含氧阴离子，如NO_3^-、SO_4^{2-}，或者包气带及含水层中有高价的铁锰化合物，如$Fe(OH)_3$、MnO_2，它们代替氧作为氧化剂；（2）水中或包气带和含水层中有足够的有机物；（3）有足够的营养物作为细菌的能源，这类细菌对氧化还原反应起催化作用；（4）温度变化不致于破坏生物化学过程。这类氧化还原反应使系统内的有机物不断应消耗。具体反应列于表1.17。根据热力学方面自由能变化的数据，反应顺序按表1.17的序号从1至5；如果上述四个条件完全满足，则有机物会完全分解。

这类反应主要发生在处于还原状态的饱水带里，反应的结果，水中Fe^{2+}、Mn^{2+}、HS^-及HCO_3^-增加。

表 1.17 消耗有机物的氧化还原反应

序	反应类型	反　　应　　式
1	反硝化作用	$5CH_2O + 4NO_3^- = 2N_2 + 5HCO_3^- + H^+ + 2H_2O$
2	Mn(Ⅳ)的还原作用	$CH_2O + 2MnO_2 + 3H^+ = 2Mn^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O$
3	Fe(Ⅲ)的还原作用	$CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 7H^+ = 4Fe^{2+} + HCO_3^- + 10H_2O$
4	S(Ⅵ)的还原作用	$2CH_2O + SO_4^{2-} = HS^- + 2HCO_3^- + H^+$
5	甲烷发酵	$2CH_2O + H_2O = CH_4 + HCO_3^- + H^+$

（五）微生物催化作用

几乎地下水系统中的氧化还原过程都需要微生物催化，它虽然不影响反应的方向，但明显地影响反应速率。例如，金属硫化物、自然硫、含硫蛋白质等氧化过程，可以在没有任何微生物存在的情况下发生，但其氧化速率很慢，是属于纯化学氧化过程；如果有起催化作用的微生物参加，其氧化速率会明显加快，是属于生物氧化过程。这种情况已被许多试验及现场测量结果所证明。因此，要清楚地了解地下水系统中的氧化还原反应，就不能忽视微生物的影响，而且应了解系统中微生物的生存条件及能源的供应等情况。

起催化作用的微生物主要是细菌。按其需氧情况，细菌可分为：好氧菌，也称好气菌，它在有溶解氧的情况下才繁殖，其需氧下限为0.05mg/L；厌氧菌，也称厌气菌，它的生存环境不需溶解氧；兼性菌，它在厌氧和好氧情况下都能生存。按细菌繁殖所需的能源（营养物）种类而言，可分为：自养型菌，以无机碳（CO_2，HCO_3^-）作为其繁殖所必需的碳源，如硝化杆菌；异养型菌，以有机质中的有机碳作为其碳源。地下水系统中，大多数细

菌属异养型菌，如反硝化菌、硫还原菌等。因此，氧化还原反应速率与该系统中可被细菌利用的活性有机物密切相关。

地下水中细菌数取决于营养物的供给，以及有害代谢产物的清除速度。因此，在其他条件相同的情况下，营养供应较充足流速较快的地下水中，由于有害代谢产物清除较快，新的微生物群落密度较大；相反，流速慢的或几乎静滞的地下水，生物群落密度小。

一般来说，在营养丰富的上部腐殖土壤层中，地下环境的微生物群落密度最大。在地下深处，随营养供应的减少，其密度也减小。这样一来，可能导致这样一个片面的错误结论：地下深处微生物不能生存。事实上并非如此。在有能源存在，特别是可供微生物生存的有机物丰富时，腐殖土壤层下也产生微生物代谢。据文献[5]报导，在含石膏的灰岩地层里，约470m深处，发现硫酸盐还原菌；在含油地层1000m深处、在海相地层2700m深处（压力为3×10^{7}Pa）、在无烟煤层500m深处，也都发现硫酸盐还原菌。

细菌很小，其直径一般为1μm，长为2—5μm，所以能随水渗透到各种地层里，可生存在各种地层环境里，其适应范围是：pH＝1—10，几百巴的压力，0—75℃，在盐度大于海水的卤水中，细菌同样能生长。例如[5]，在苏联一油田卤水中，其硫酸盐还原菌数竟达1000—1.72×10^{6}/ml。微生物生长除了最重要的碳源以外，还需要其他营养，例如铵(氨)、含氮和磷酸盐的有机物；厌气带中的含氧化合物，如硝酸盐、硫酸盐。在地层深处，往往缺乏一种或多种细菌生长必需的营养物，因此，需细菌催化的氧化还原反应速率很小，有机物的氧化速率也很低。所以，即使在千百年的地下水环境中，氧化还原反应仍在继续着，而系统内的氧化还原状况变化不大。

虽然细菌在地下水环境里的氧化还原反应扮演了重要的角色，但土壤带以下的细菌研究水平还很低，许多未知的领域仍有待探索。

第五节　吸附作用

吸附是固体表面反应的一种普遍现象。在液相与固相接触时，液相和固相表面之间常常产生物质交换，这种现象称为吸附。在地下水与地层岩土长期接触的相互作用过程中，吸附作用对地下水化学成分的形成和演变起到重要的作用；在一定条件下，它对溶质的迁移，特别是对污染溶质的迁移，起到了重要的控制作用。因此，它是水文地球化学研究中一个重要的方面。

一、吸附种类和吸附机理

按吸附现象产生的原因而言，可分为物理吸附及化学吸附。

（一）物理吸附

固体颗粒表面电荷的不均衡，往往使其带电荷。按其电荷的性质可分为永久电荷和可变电荷。

永久电荷是矿物晶格内的同晶替代所产生的电荷。例如，粘土矿物的结构为硅四面体和铝八面体，四面体内的硅和八面体内的铝均可被与其直径大小相近的离子所替代；四价的Si^{4+}可被三价的Al^{3+}所替代，而三价的Al^{3+}可被二价的Mg^{2+}所替代，这样的结果，使颗粒表面电荷产生了不均衡，使其呈现出负电性。由于同晶替代是在粘土矿物形成时产生的，并且是在粘土晶格的内部，因此一旦产生这种电荷就不会改变，具有永久性质，故称永久

电荷。蒙脱石和伊利石的同晶替代较多，所以它们的表面电荷以永久电荷为主；而高岭石则不同，它的同晶替代少，其主要的表面电荷另有来源。

可变电荷是颗粒表面产生化学解离形成的，其表面电荷的性质（正电荷或负电荷）及数量往往随介质的pH值的改变而变化，所以称为可变电荷。例如某些胶体颗粒表面分子或原子团的解离：

（1）二氧化硅胶体和含水二氧化硅胶体的解离

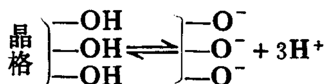


$$H_2SiO_3 + OH^- \rightleftharpoons HSiO_3^- + H_2O$$



$$HSiO_3^- + OH^- \rightleftharpoons SiO_3^{2-} + H_2O$$

（2）粘土矿物颗粒晶面上的OH基中H^+的解离



$$\text{晶格}\left|\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}\right. \rightleftharpoons \left|\begin{matrix}-O^-\\-O^-\\-O^-\end{matrix}\right. + 3H^+$$

高岭石晶体表面的OH基较多，所以它的表面电荷以可变电荷为主。

（3）氢氧化铁及氢氧化铝表面分子OH基的解离

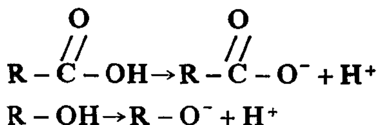


$$Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe(OH)^{2-} + OH^-$$



$$Al(OH)_3 \longrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$$

（4）腐殖质上某些原子团的解离



$$R-\overset{\overset{O}{//}}{C}-OH \rightarrow R-\overset{\overset{O}{//}}{C}-O^- + H^+$$

$$R-OH \rightarrow R-O^- + H^+$$

上述谈到颗粒表面电荷形成的机理。由于固体颗粒表面带电荷，所以在固液相接触时，便会发生靠固体表面静电引力吸附液相异性离子的现象，这种现象称为物理吸附。

物理吸附的特点是，其吸附的键联力为静电引力，键联力较弱，因此已吸附在颗粒表面的离子，在一定条件下，可被液体中另一种离子所替换，所以物理吸附也称为“离子交换”。被吸附离子的电性，取决于表面电荷的电性，颗粒表面带负电荷，吸附阳离子，称为阳离子吸附，或阳离子交换；颗粒表面带正电荷，吸附阴离子，称为阴离子吸附，或阴离子交换。物理吸附这个表面反应是一种可逆反应，可用质量作用定律来描述。

（二）化学吸附

化学吸附不是依赖于静电引力发生的，液相中的离子是靠键力强的化学键(如共价键)结合到固体颗粒表面的；被吸附的离子进入颗粒的结晶格架，成为晶格的一部分，它不可能再返回溶液，是一种不可逆反应。这种现象也称为“特殊吸附”。产生化学吸附的一个基本条件是，被吸附离子直径与晶格中网穴的直径大致相等，例如，K^+的直径为266pm（2.66Å），硅铝酸盐胶体晶格网穴直径为280pm（2.80Å），它们的直径大致相等，所以K^+可被吸附到胶体的晶格里。

在实际研究中，要区分物理吸附及化学吸附是十分困难的；而物理吸附要比化学吸附普遍。因此，目前研究最多的是物理吸附，而且物理吸附的研究，实际上也包括化学吸附在内，因为两者很难区分。特别是地下水污染中污染物的研究更是如此。

二、离子交换

（一）地层中的吸附剂及阳离子交换容量

凡能吸附液相中溶解离子的固体均称为吸附剂。地层中广泛分布着各种类型的吸附剂，其主要类型有：粘土矿物类，如蒙脱石、伊利石、高岭石等；铁、铝和锰的氧化物及氢氧化物，如$Fe(OH)_3$、Fe_2O_3、$Al(OH)_3$、MnO_2等；有机物。在松散沉积地层里，一般都含有相当数量的粘土矿物，在基岩里，其风化产物也有长期处于亚稳态的无机非晶质胶体，这些胶体在基岩裂隙面上，或碎屑颗粒面上，以薄膜的形式出现，因此，即使在砂砾石地层里，也可能有一定数量的胶体。

某种岩石、矿物和松散沉积物的吸附能力往往以交换容量，主要是阳离子交换容量来衡量，这是地质学、土壤学常用的一个吸附参数，以符号CEC(Cation Exchange Capacity)表示，其含义是每百克干土（岩）所含的全部交换性阳离子的毫克当量数，其单位为meq/100g。其测定方法多半是以pH为7.0的醋酸铵溶液与固体样品（岩样或土样)混合，使其全部吸附格位被NH_4^+所饱和，然后用其它溶液（多半是NaCl溶液）使被吸附的NH_4^+全部交换下来，达交换平衡后，测定溶液中Na^+的减量，即为该固体样品的CEC值。应该注意的是，CEC值只代表特定测试条件下岩土的交换能力，而岩土的实际交换能力明显地受到介质pH的影响，这一点在下面将详细讨论。除此以外，CEC值还受占据交换格位的离子的性质的影响。例如[4]，美国墨西哥河流沉积的粘土样，其CEC值为76meq/100g；把该样品放置于海水中，两星期后，再次测定，其CEC值变为66meq/100g。前后差为10meq/100g。究其原因，并不是该粘土样品发生性质的变化，而是样品上所吸附的离子发生了变化：原来河流沉积的粘土样，其交换格位主要是被Ca^{2+}所占据；而后在海水中放置两周后，交换格位上的Ca^{2+}为海水中的K^+所替换，由于测定CEC时，溶液中的NH_4^+不能迅速地把所吸附的K^+交换下来，故其CEC值降低了。

表1.18中列举了许多矿物和岩石的离子交换容量（包括阳离子交换容量及阴离子交换容量）。从该表中可以看出，不同的岩石和矿物，其交换容量差别很大。松散沉积物可能含有多种具有吸附能力的岩石和矿物，有时也含有有机质，因此其CEC值是沉积物中多种吸附剂的综合吸附能力的反应。松散沉积物CEC值的大小与下列因素有关：（1）与该沉积物里吸附剂的数量和种类有关。例如，我国北方土壤中的粘土矿物以蒙脱石及伊利石为主，故其CEC值较大，一般在20meq/100g以上，高者达50meq/100g以上；而南方的红壤，一方面是因为其含有机胶体少，同时其所含的粘土矿物多为高岭石及铁铝氢氧化物，故其CEC值较小，一般小于20meq/100g。（2）与该沉积物颗粒大小有关。由于吸附是一种表面反应，因此，沉积物的比表面积的大小，直接影响其吸附能力。一般来说，颗粒越小，比表面积越大，例如，粘矿物具有胶体颗粒的直径（10^{-3}mm—10^{-6}mm），其比表面积为$10^3 m^2/g$。所以，沉积物颗粒越细，其CEC值越高。例如，某一河流不同粒径的沉积物实测CEC值数据表明[15]，颗粒直径分别为：4.4—61和61—1000μm，其CEC值分别为：14—65、4—20和0.3—13meq/100g。（3）与pH有关。一般来说，随着pH值的增加，土壤的可变负电荷也增加，CEC值也随之上升。但对于具体某个离子来说并非如此。实际上，对于特定沉积物而言，某种离子的最大吸附量都有其相应的pH值，例如，土壤的pH＝5.0—6.5时，F^-的吸附量最大。

（二）零点电位pH值

上面谈到，固体颗粒表面电荷，无论从其性质或数量来讲，都是介质pH值的函数。pH低时（低到一定程度），正的表面电荷占优势，吸附阴离子；pH高时，完全是负的表

表1.18 某些岩石和矿物的交换容量[5]

吸附剂	阳离子(meq/100g)		阴离子(meq/100g)
	1	2	1
沸石	100—300	230—620	
蛭石	100—150	100—150	4
蒙脱石	80—150	70—100	23—31
多水高岭石($4H_2O$)	40—50		
多水高岭石($2H_2O$)	5—10		
高岭石	3—15		6.6—13.3
高岭石(胶体)			20.2
硅质胶体		80	
新鲜沉积物及土壤中的有机物	100—150		
伊利石	10—40	10—40	
绿泥石	10—40	10—40 ?	
绿脱石			12—20
皂石			21
贝得石			21
白榴石		460	
方钠石		920	
钙霞石		1090	
黝方石		880	
水铝英石	25—50	—70	
页岩		10—41	
凝灰岩		32—49	
玄武岩		0.5—2.8	
长石		1—2	
石英		0.5—5.3	

1.Grim,1968; 2.Carroll,1959。

注:"meq"代表毫克当量,非法定单位。但目前尚无其它单位可代替,故暂用之。下同。

面电荷,吸附阳离子;pH值为一中间值时,表面电荷为零,这一状态称为电荷零点,该状态下的pH值称为电荷零点pH值,记为pH_Z。

pH_Z是表面电荷性质的分界点。当介质$pH>pH_Z$时,表面电荷带负电,吸符阳离子;当介质$pH<pH_Z$时,表面电荷带正电,吸附阴离子。表1.19列举了某些矿物的pH_Z值。表中所列举的只是单个矿物的pH_Z值,而松散沉积物中,往往含有多种矿物,其pH_Z值必须实际测定。具体测定方法可见有关参考文献[16]。例如,斯托伦沃克等(K.G.Stollenwerk and D.B.Grove, 1985)曾研究冲积层砂的六价铬吸附问题。砂粒的成分有石英、斜长石、白云母、赤铁矿和磁铁矿,肉眼可见有铁的氧化物薄膜;砂层中Fe的含量为

12g/kg，其中铁的氧化物及氢氧化物为5.3g/kg。经测定，该砂样的$pH_Z=8.53$。而地下水的pH=6.8，介质pH小于pH_Z值，说明该砂层砂粒表面电荷为正电荷，吸附阴离子（CrO_4^{2-}）。

表1.19 某些矿物的零点电位pH值（pH_z）[3,4]

矿　　物	pH_z	来　源
HgS（辰砂）	3-4	A
$Al(OH)_3$（三水铝石）	6.8-9.2	B
$Fe(OH)_3$（非晶质）	8.5-8.8	C
α-FeOOH（针铁矿）	5.9-6.7	D
β-MnO_2（软锰矿）	4.6,7.3	C
MnO_2（各种形式的）	2	E
$CaCO_3$（方解石）	8-9	B
SiO_2（石英）	<3.7	C
SiO_2（胶体）	1-2.5	E
Al_2O_3（刚玉）	9.1	E
TiO_2（脱钛矿）	7.2	E
Fe_3O_4（磁铁矿）	6.5	E
$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	6-9	E
(Na,Ca)(Al,Si)$AlSi_2O_8$（斜长石）	2	C
$KAlSi_3O_8$（微斜长石）	2	C
$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$（蒙脱石）	≤2.5	A
$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$（高岭石）	3.3-4.6	A
$CaCO_3$（方解石）	8-9	A

来源：A.James and Parks(1975)；B.Parks(1967)；C.Parks(1975)；D.Parks(1965)；E. Leckie and James(1974)、James and MacNaughton(1977)、Parks(1965)。

（三）阴离子吸附

上面谈到，岩土颗粒表面多带负电荷，但pH值小于pH_Z值时，颗粒表面带正电荷吸附阴离子。关于阴离子吸附的研究目前很不充分。但已有的研究表明，F^-、CrO_4^{2-}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、$H_2BO_3^-$、HCO_3^-、NO_3^-等，在一定条件都有可能被吸附。概括起来，关于阴离子的吸附可归纳为：

（1）PO_4^{2-}易于被高岭土吸附；

（2）硅质胶体易吸附PO_4^{2-}、AsO_4^{3-}，不吸附SO_4^{2-}、Cl^-和NO_3^-；

（3）随着土壤Fe_2O_3、$Fe(OH)_3$等铁的氧化物及氢氧化物的增加，F^-、SO_4^{2-}、Cl^-吸附增加；

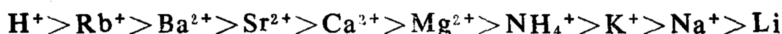
（4）阴离子被吸附的顺序为：$F^- > PO_4^{2-} > HPO_4^- > HCO_3^- > H_2BO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$。这个次序说明，$Cl^-$和$NO_3^-$最不易被吸附。

三、阳离子交换质量作用方程

（一）阳离子吸附亲合力

就特定的固相物质而言，阳离子吸附亲合力是不同的。影响阳离子吸附亲合力的因素主要是：（1）同价离子，其吸附亲合力随离子半径及离子水化程度而差异，一般来说，它随离子半径的增加而增加，随水化程度的增加而降低；离子半径越小，水化程度越高。例如Na^+、K^+、NH_4^+的离子半径分别为0.98、1.33和1.43Å，其水化半径分别为7.9、5.37和5.32Å；他们的亲合力顺序为$NH_4^+>K^+>Na^+$。（2）一般来说，高价离子的吸附亲合力高于低价离子的吸附亲合力。

按各元素吸附亲合力的排序如下：



$H^+>Rb^+>Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>NH_4^+>K^+>Na^+>Li$

上述排序中，H^+是一个例外，它虽然是一价阳离子，但它具有两价或三价阳离子一样的吸附亲合力。

值得注意的是，上述排序并不是绝对的，因为阳离子交换服从质量作用定律，所以吸附亲合力很弱的离子，只要浓度足够大，也可以交换吸附亲合力很强而浓度较小的离子。

（二）阳离子交换质量作用方程

按质量作用定律，阳离子交换反应可表示为：

$$aA+bB_x \rightleftharpoons aA_x+bB$$

$$K_{A\text{-}B}=\frac{[B]^b[A_x]^a}{[A]^a[B_x]^b} \qquad (1.145)$$

式中，$K_{A\text{-}B}$为阳离子交换平衡常数，A和B为水中的离子，A_x和B_x为吸附在固体颗表面的离子，方括弧表示活度。

以Na-Ca交换为例，其交换反应方程为：



$$2Na^++Ca_x \rightleftharpoons Ca^{2+}+2Na_x \qquad (1.146)$$

$$K_{Na\text{-}Ca}=\frac{[Ca^{2+}][Na_x]^2}{[Na^+]^2[Ca_x]} \qquad (1.147)$$

（1.146）式表明，交换反应是等当量交换，是个可逆过程；两个钠离子交换一个钙离子。如果水中的Na^+交换已被吸附在固体颗粒表面的Ca^{2+}（即Ca_x），则反应向右进行；反之，则向左进行。如反应向右进行，那么，就钙离子而言，是个解吸过程；就钠离子而言，是个吸附过程。所以，阳离子交换反应，实际上是一个吸附-解吸过程。

在地下水系统中，Na-Ca交换是一种进行得最广泛的阳离子交换。例如，当海水入侵到淡水含水层时，由于海水Na^+远高于淡水，而且淡水含水层颗粒表面可交换性的阳离子主要是Ca^{2+}，因此产生海水中的Na^+与颗粒表面的Ca^{2+}产生交换，形成Na^+被吸附而Ca^{2+}被解吸，方程（1.146）向右进行。又如，如果在某个地质历史里，淡水渗入海相地层，按上述类似的机理判断，则产生Na^+被解吸Ca^{2+}被吸附的过程，方程（1.146）向左进行。

Na-Ca交换反应方向的判断，以及对地下水化学成分的影响，仍至对土壤环境的影响，是水文地球化学及土壤学中一个很重要的问题，后面将作更详细的介绍。

上述（1.145）式中都使用活度，水中的A和B离子活度可以按第一节所提供的方法求得，但如何求得被吸附的阳离子（A_x和B_x）的活度，目前还没有太满意的解决办法。万赛罗（Vanselow，1932）[7]提出，规定被吸附离子的摩尔分数等于其活度。

摩尔分数的定义为：某溶质的摩尔分数等于某溶质的摩尔数与溶液中所有溶质摩尔数和溶剂摩尔数总和之比。其数学表达式如下

$$x_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + m_C + m_D + \cdots} \quad (1.148)$$

式中，x_B为B组分的摩尔分数，无量纲；m_A为溶剂的摩尔数（mol/L）；m_B、m_C、m_D、……为溶质B、C、D……的摩尔数(mol/L)。就水溶液而言，溶剂是水，1mol H_2O = 18g，1L H_2O = 1000g，所以1升溶剂（H_2O）的摩尔数 = 1000/18 = 55.56mol/L。

按照上述摩尔分数的定义，A_x和B_x的摩尔分数的数学表达式为：

$$N_A = \frac{(A_x)}{(A_x)+(B_x)} \quad 和 N_B = \frac{(B_x)}{(A_x)+(B_x)} \quad (1.149)$$

式中，N_A和N_B分别为被吸附离子A和B的摩尔分数；（A_x）和（B_x）分别为被吸附离子A和B的摩尔数（mol/kg）。

以摩尔分数代替被吸附离子A和B的活度。则（2.145）的交换平衡表达式可写成：

$$\overline{K}_{A^-B} = \frac{[B]^b N_A^a}{[A]^a N_B^b} \quad (1.150)$$

式中，$\overline{K}_{A\text{-}B}$称为选择系数，其他符号含义同前。选择系数已为许多学者所应用。从理论上讲，该方程（1.150式）提供了一个预测阳离子交换反应对地下水阳离子浓度影响的有效方法。

从理论上讲，$\overline{K}_{A\text{-}B}$基本上是一个常数，但随水的离子强度的改变，稍有变化。它的数值的大小，能说明各种离子在竞争吸附中，优先吸附何种离子。如$\overline{K}_{A\text{-}B}<1$，说明B离子比A离子更易被吸附；反之，则相反。选择系数方面的信息在文献中已很普遍。就$\overline{K}_{Mg\text{-}Ca}$来说，在（Mg$x$）/（Ca$x$）和水中离子强度变化比较大的范围内，$\overline{K}_{Mg\text{-}Ca}$在0.6—0.9间，变化很小。$\overline{K}_{Mg\text{-}Ca}$值的范围说明，$Ca^{2+}$比$Mg^{2+}$更易被吸附。

在研究阳离子交换反应时，人们关心的问题是，在地下水渗流过程中，从补给区流到排泄区，由于阳离子交换反应，地下水中的阳离子浓度将会产生何种变化？为了简化问题起见，假定其他反应对阳离子浓度的变化都可忽略，那么 从理论上讲，地下水从原来的地段进入一个具有明显交换能力的新地段后，必然会破坏其原有的阳离子交换平衡，而调整到一个新的交换平衡条件。达到新的平衡后，其阳离子浓度的变化主要取决于：（1）新地段固体颗粒表面各种交换性阳离子的浓度，以及它们互相间的比值；（2）进入新地段地下水的原有化学成分，特别是阳离子浓度。随着地下水的不断向前流动，阳离子交换平衡不断被打破，又不断地建立新的平衡。其结果是，不但水的阳离子浓度变化了，含水层固体颗粒表面有关的交换性阳离子浓度也改变了。为了定量地说明上述理论上的判断，特列举下列例题的计算。

例题1.8

在某一地下水流动系统中，有一段具有明显阳离子交换能力且含有大量粘土矿物的地段，试利用阳离子交换质量平衡方程(2.150)，计算地下水达到新的交换平衡后，水中Ca^{2+}和Mg^{2+}浓度的变化，含水层粘土矿物颗粒表面交换性阳离子（被吸附的阳离子）浓度的变化。

假定：（1）含粘土矿物地段的阳离子交换容量为100meq/100g，交换性阳离子只有

Ca^{2+}和Mg^{2+}，且$Cax = Mgx$，即$Cax = Mgx = 50meq/100g$；（2）进入该地段前，地下水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}浓度也相等，即$Ca^{2+} = Mg^{2+} = 1\times10^{-3}mol/L$；（3）该含水层地段的有关参数：孔隙度$n = 0.33$；固体颗粒密度$\rho = 2.65g/cm^3$；（4）地下水与该地段粘土矿物颗粒相互作用后，达到平衡时，选择系数$\overline{K}_{Mg-Ca} = 0.6$。

计算步骤：

（1）求新的地下水进入该地段前的N_{Ca}和N_{Mg}

按题意所给，$Cax = Mgx = 50meq/100g$。把它们换算为以mol/g表示，则$Cax = Mgx = 0.25\times10^{-3}mol/g$；将此数据代入（1.149）式，则

$$N_{Ca} = N_{Mg} = 0.5$$

（2）求新的地下水刚进入该地段时，起始状态的$\overline{K}_{Mg-Ca}$值

按质量作用定律，Ca-Mg交换方程为：

$$Mg^{2+} + Cax \rightleftharpoons Mgx + Ca^{2+}$$

$$K_{Mg-Ca} = \frac{[Ca^{2+}][N_{Mg}]}{[Mg^{2+}]N_{Ca}} \qquad (1.151)$$

交换平衡后，虽然各自的摩尔分数有所增减，但其总数仍然不变，即$N_{Ca} + N_{Mg} = 1$。

设达到新交换平衡时，$N_{Ca} = Y$，那么，$N_{Mg} = 1 - Y$。

把上述假设代入（1.151）式，则

$$\overline{K}_{Mg-Ca} = \frac{x(1-Y)}{(2-x)Y} \qquad (1.152)$$

因达到新的交换平衡时，$\overline{K}_{Ca-Mg} = 0.6$，把它代入（1.152）式，经整理后，得：

$$Y = \frac{x}{(1.2+0.4x)} \qquad (1.153)$$

因达到新交换平衡时，Cax和Mgx虽然有变化，那其总和仍然不变，即$Cax + Mgx = 0.5$。设那时的$Cax = Z$，那么：

$$Y = Z/0.5 \qquad (1.154)$$

把（1.154）式代入（1.153）式，得：

$$x = \frac{1.2Z}{(0.5-0.4Z)} \qquad (1.155)$$

由于达到交换平衡前后，固相中的交换性钙离子（Cax）和液相中的溶解钙离子的总和不变。就一升水及其所接触的岩土而论，达到交换平衡前，一升水的Ca^{2+}为1mmol；岩土中的$Cax = 0.25mmol/g$，一升水所占据的岩土体积 = 5379.5g。达交换平衡后，一升水的Ca^{2+}摩尔数为x，岩土中交换性钙离子（Cax）浓度为Z。那么，其均衡方程为：

$$5379.5\times0.25 + 1 = 5379.5\times Z + x \qquad (1.156)$$

式的左边，为交换平衡前固液相中钙离子总量（mmol）；式的右边，为交换平衡后固液相中钙离子总量（mmol）。

整理（1.156）式，得：

$$x = 1345.875 - 5379.5\times Z \qquad (1.157)$$

把（1.157）式代入（1.155）式，整理后得：

$$2151.8Z^2 - 3229.3Z + 672.9375 = 0 \qquad (1.158)$$

解方程（1.158），得：

$$Z=0.250046，\text{即交换平衡后，}Cax=0.250046\text{mmol/g}$$

那么，
$$Mgx=0.5-0.250046=0.249954\text{mmol/L}$$

按上述计算摩尔分数的方法，得：

$$N_{Ca}=0.50009，\quad N_{Mg}=0.49991$$

把所算得的Z值代入（1.157），得：

$$x=0.7525，\text{即交换平衡后，}[Ca^{2+}]=0.7525\text{mmol/L}$$

那么，
$$[Mg^{2+}]=2-0.7525=1.2475\text{mmol/L}$$

上述计算结果说明，当新的地下水通过交换地段，达到交换平衡时，吸附的阳离子（Ca^{2+}和Mg^{2+}）的浓度或摩尔分数的比值变化极小；相比之下，地下水中Ca^{2+}和Mg^{2+}的浓度变化很大，$[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$从1约增至1.7。如果随后进入该地段的地下水$[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$仍然是1的话，地下水再次破坏了刚建立起来的交换平衡，交换反应又继续进行，直至$N_{Mg}/N_{Ca}=0.6$为止。此时，新流入地下水的Ca^{2+}和Mg^{2+}的浓度才不会改变。然而，要达到此种状态，必需通过无数个孔隙体积的水，甚至要几百万年时间才能完成。

上述计算还说明，阳离子的交换方向，从左向右进行（2.151式），水中的Ca^{2+}被吸附，而固相表面所吸附的Mg^{2+}不断被解吸。交换反应方向不仅取决于水中两种离子的浓度比，同时也取决于吸附离子的摩尔分数比。如若交换的起始条件为$N_{Mg}=0.375$和$N_{Ca}=0.625$，流入的水，其钙镁活度比为1，那么流过该地段的地下水，其Ca^{2+}和Mg^{2+}的浓度就没有变化了。如若交换的起始条件为$N_{Mg}/N_{Ca}<0.6$，其交换方向则与上述相反，从右向左进行（2.151式）。

（三）地下水系统中的Na-Ca交换

地下水中Na-Ca交换在地下水化学成分形成和演变过程中，是一个很重要的阳离子交换过程，它无论在深层地下水形成和演变，或者在浅层潜水水化学成分的改变，特别是硬度升高等方面，都具有重要意义；在土壤科学中，它对盐碱土的形成，也有重要作用。

地下水系统中，固液相间的Na-Ca交换也服从质量作用定律，但其质量作用方程的表达形式不同。其交换反应如下：



$$2Na^{+}+Cax \rightleftharpoons 2Nax+Ca^{2+} \qquad (1.159)$$

（2.159）反应最常用的质量作用方程是Gapon方程：

$$K=\frac{(Nax)(Ca^{2+})^{1/2}}{(Cax)(Na^{+})} \qquad (1.160)$$

在Gapon方程的基础上，又有许多学者提出类似于此方程的各种表达式。例如，美国盐实验室[17]在研究灌溉水与土壤间的Na-Ca交换时，提出类似于Gapon方程的表达式：

$$Nax/(CEC-Nax)=K\cdot Na^{+}/[(Ca^{2+}+Mg^{2+})/2]^{1/2} \qquad (1.161)$$

式中，Nax为达到交换平衡时土壤的交换性钠量（meq/100g）；CEC为土壤的阳离子交换容量（meq/100g）；Na^{+}、Ca^{2+}和Mg^{2+}是达交换平衡时水中这些离子的浓度（meq/L）；K为平衡常数。

（1.161）式左边项表示为：

$$ESR=Nax/(CEC-Nax) \qquad (1.162)$$

式中的ESR称为“交换性钠比”。

（1.161）式右边项表示为：

$$SAR = Na^+/[(Ca^{2+} + Mg^{2+})/2]^{1/2} \quad (1.163)$$

式中的"SAR"称为钠吸附比，它是Na-Ca交换中一个很重要的参数。（1.161）式可改写成：

$$ESR = K \cdot SAR \quad (1.164)$$

（1.164）式说明，ESR与SAR线性相关，水中的SAR越高，岩土中的ESR值也越大，岩土中的Na_x也越高。许多学者通过岩土的Na-Ca交换试验，得出了有关回归方程，列于表1.20。

表 1.20 Na-Ca交换的回归方程

方程来源	回归方程	方程号
美国盐实验室[17]	$ESR = -0.0126 + 0.01475\ SAR$	1
Bower[18]	$ESR = 0.0057 + 0.0173\ SAR$	2
北京[2]	$ESR = 0.0300 + 0.0110\ SAR$	3

表1.20中的Na-Ca交换方程是实验方程，应用起来当然有其局限性。其中，美国盐实验室的回归方程是用美国西部12个土壤剖面59个土样试验得出的，所以其代表性较好。尽管有其局限性，但是，应用此类方程判断Na-Ca交换的方向，定量化计算其交换量，还是比较有效的。表1.21的数据充分说明这一推断。

表1.21 Na-Ca试验中某些参数的变化[2]

SAR	淋滤时间(h)	CEC (meq/100g)	(Ca_x+Mg_x) meq/100g			ESR		反应方向(1.159)式
			淋前	淋后		实测		
			实测	实测	计算	淋前	淋后	
0.73	33	8.96	8.56	8.76	8.63	0.046	0.023	向左
9.81	133	8.96	8.56	7.52	7.87	0.046	0.191	向右

表1.21中是一组Na-Ca交换试验数据，其中包括实测值与计算值的对比。表中的数据可说明以下几点：

（1）Na-Ca交换反应方向取决于水中的起始SAR值，及岩土中的起始ESR值。例如，用SAR值分别为0.73和9.81的水淋滤ESR值为0.046的同一种土壤时，淋滤后，前者的$(Ca_x + Mg_x)$从8.56增至8.76meq/100g，水中的Ca^{2+}和Mg^{2+}被吸附，而固体颗粒表面的交换性Na^+解吸到水中，按（1.159）式，其交换反应方向朝左进行；相反，后者的$(Ca_x + Mg_x)$从8.56减至7.52meq/100g，水中的Na^+被吸附，而固体颗粒表面的交换性Ca^{2+}和Mg^{2+}解吸进入水中，按（1.159）式，其交换反应向右进行。如果起始条件已知，即水中的SAR值及岩土中的ESR值已知，也可判断其反应方向。例如，把表1.21中的SAR值0.73和9.81分别代入表1.20中的3号方程，ESR值的计算值分别为0.038和0.1379。前者的ESR计算值（0.038）小于土壤的起始ESR值（0.046，见表1.21），反应按（1.159）式向左进行；后者的SER计算值（0.1379）明显大于土壤的起始ESR值（0.046），反应按（1.159）式向右进行。也就是说，如果ESR计算值小于岩土的ESR值，反应向左进行；反之，则相反。当然，如果土壤的起始ESR值为0.038，与SAR值为

0.73的水相互作用时，Na-Ca交换处于平衡状态，水中的Na^{+}、Ca^{2+}和Mg^{2+}浓度不会改变。表1.22是现场试验结果，结果说明，SAR值越高，固体表面解吸出来的Ca^{2+}和Mg^{2+}就越多，水的硬度增加就越大。这些数据充分证明了上述理论。

表 1.22 SAR值不同的污水现场试验结果[2]

试验地	灌溉污水		下渗水硬度增值			
	硬 度	SAR	一 米	二 米	三 米	四 米
稻地A	328	1.62	68			
稻地B	362	1.97	60—137	65—162	134—227	
稻地C	239	2.05	146—196			
稻地D	214—439	9.7—26.54	221—469	508—669		629—826

注：硬度以$CaCO_3$计(mg/L)。

（2）把Na-Ca交换方程应用于实际是比较可靠的。表1.21中（$Cax+Mgx$）的实测值及计算值相差很小，说明了这一点。其计算方法如下：以计算$SAR=0.73$的水为例，将0.73代入表1.20中的方程3，求得$ESR=0.038$；将此值及CEC值(8.96)代入(1.162)式，求得$Nax=0.328$meq/100g；将CEC值减去Nax值，即为（$Cax+Mgx$）值（因为土中吸附的阳离子主要是Na^{+}、Ca^{2+}和Mg^{2+}），其值为8.63meq/100g。

SAR值不仅在研究Na-Ca交换反应中是重要的，而且它是灌溉水质的一个重要参数。前面谈到，SAR高的水，在水岩作用过程中，引起水中的Na^{+}被吸附到固相颗粒表面上，2个Na^{+}交换一个Ca^{2+}或Mg^{2+}（等当量交换）。因为2个Na^{2+}的大小比一个Ca^{2+}或Mg^{2+}大，因而引起土壤的透气性减小，产生板结及盐碱化。有关SAR值的灌溉水质标准可参考有关文献。本书不详述。

四、等温吸附方程

离子交换反应受温度变化的影响。所以，为了更深入地研究离子交换反应的机理，往往在特定温度下探索吸附平衡过程。

（一）等温吸附方程

在特定的温度下，达到吸附（交换）平衡时，某溶质的液相浓度和固相浓度之间存在一定的关系，把这种关系表示在直角坐标图上以线的形式出现，这条线即称为等温吸附线，其数学表示式称为等温吸附方程。等温吸附方程在溶质迁移，特别是污染物在地质环境中的迁移研究方面，具有重要的意义，是一种有效的手段。等温吸附线可能是直线，也可能是曲线；等温吸附方程也可分为线性方程和非线性方程两种。

1.线性等温吸附方程

它最简单的数学表达式为

$$S=K_dC \tag{1.165}$$

式中，S为平衡时固相所吸附的溶质的浓度(mg/kg)；C为平衡时液相溶质浓度(mg/L)；K_d为分配系数（或称线性吸附系数）(L/kg)。

（1.165）式重新排列，则

$$K_d=S/C \tag{1.166}$$

（1.166）式说明，分配系数K_d的物理意义是，溶质在固相和液相中的分配比，它是

一个研究溶质迁移能力的一个很重要参数。K_d值越大，说明溶质在固相中的分配比例大，易被吸附，不易迁移；反之，则相反。例如，氯仿和DDT在某一含水层中的K_d值分别为0.567和3654（L/kg），说明前者比后者容易迁移得多。对于特定溶质及特定固相物质来说，K_d值是一个常数。K_d值是通过实验求得的，详细方法在后面阐述。

线性等温吸附方程的另一种表达式为：

$$S = a + KC \tag{1.167}$$

式中，a为截距，其它符号同前。

2.非线性等温吸附方程

（1）弗里因德里克（Freundlich）方程

$$S = KC^n \tag{1.168}$$

式中，K为常数；n为表示该等温吸附线线性度的常数；当液相中被吸附组分浓度很低，或在砂土（CEC值小）中产生吸附时，$n \to 1$；C为平衡时液相离子浓度（mg/L）；S为平衡时固相被吸附离子的浓度（mg/kg）。（1.168）式取对数形式，可变为线性方程

$$\lg S = \lg K + n \lg C$$

令 $\lg K = a$，$n = b$，则

$$\lg S = a + b \lg C \tag{1.169}$$

（2）兰米尔（Langmuir）等温吸附方程

兰米尔等温吸附方程最初是用来描述固体吸附气体的，该方程于1918年内兰米尔提出。后来发现，它可用来描述固体表面的离子吸附，被许多学者广泛地用来描述土壤及沉淀物对各种溶质（特别是污染物）的吸附。它的数学表达式为：

$$S = \frac{S_m + KC}{1 + KC} \tag{1.170}$$

式中，S_m为某组分的最大吸附浓度（mg/kg），K为与键能有关的常数，其他符号同前。

变换（1.170）式，可得该方程的线性表达式：

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{K_m S_m} + \frac{1}{S_m} C \tag{1.171}$$

（1.171）方程是最常用的方程。通过实验，取得一系列的C值及S值，以C/S为纵坐标，C为横坐标，即可绘出兰米尔等温吸附线，如图1.6。该线的斜率（$1/S_m$）的倒数，即为S_m；其斜率（$1/S_m$）被截距（$\frac{1}{KS_m}$）除即为K。

图1.6是在25℃、pH = 6.8、Cr（Ⅵ）浓度大于58μmol/L的条件下的兰米尔等温吸附线，其斜率为0.0071，截距为1.41。从而可算得$S_m = 141$mg/kg，$K = 0.005$。利用兰米尔等温吸附方程最大的优点是，可求得最大的吸附容量，这对评价包气带土壤对某种污染物吸附容量提供可靠的数据。

上述几种等温吸附方程是定量研究吸附过程的有效手段。至于吸附过程遵循哪种方程，一般是通过实验数据的数学处理后确定的。

（二）建立等温吸附方程的实验方法

吸附作用是影响溶质迁移的水文地球作用。实验目的是为了查清溶质吸附及解吸机理，建立相应的等温吸附线及其等温吸附方程，求得分配系数K_d及最大吸附容量S_m。试

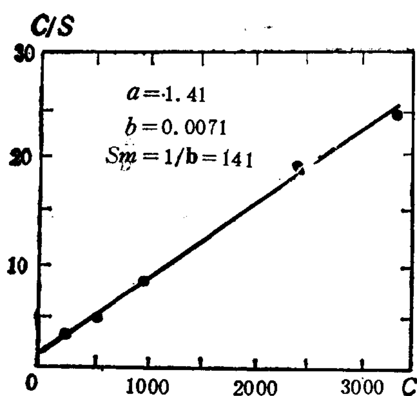


图 1.6 兰米尔等温吸附线[14]

（C=μmol/L，S=mg/kg）

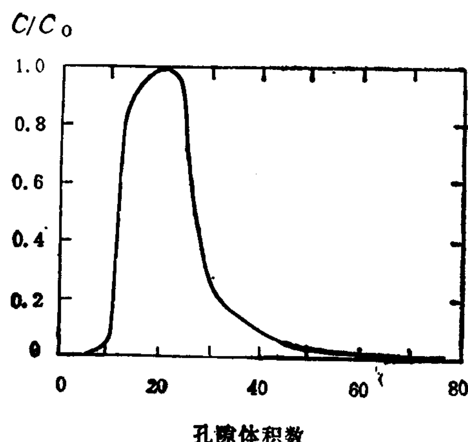


图 1.7 Cr（Ⅵ）的穿透曲线（吸附-解吸试验）[14]

（淋滤水：Cr（Ⅵ）=960μmol/L，流速=7.1×10^{-4}cm/s，pH=6.8，n=40%，1孔隙体积=606ml，ρ_b=1.6g/cm³，C_0=淋滤水中铬浓度，C=渗出水中铬浓度）

验方法分吸附平衡试验及土柱试验两种。

1.吸附平衡试验

具体步骤如下：

（1）从现场采集所研究的岩土样，风干，过筛（一般是2mm的筛），备用。

（2）测定岩土样的有关参数，诸如颗粒级配、有机质、粘土矿物、Fe、Al等，该测定什么参数视具体研究情况而定，有时还必须测定岩土的pH_Z值。

（3）称少量（一般是几克）备用岩土样放入离心管（一般是250ml离心管）。

（4）配置含有不同溶质浓度的溶液，取约50ml（视情况有所增减），放入装有土样的离心管。

（5）将装有土样及某溶质溶液的离心管放置于水浴中，保持恒温並振荡。定时取出溶液，离心澄清，取少量（一般为1ml或$n$ml，以不影响离心管溶液浓度明量变化为原则）进行分析，直至前后几次的浓度不变为止。以时间为横坐标，浓度为纵坐标，绘出浓度-时间曲线，确定达吸附平衡所需的时间。

（6）将一组（一般是5个以上）装有不同溶质浓度和岩土样的离心管置于水浴中，保持恒温并振荡。待达到上述所确定的吸附平衡所需时间后，取出试管，离心澄清，取清液分析溶质浓度。

（7）溶液原始浓度减去平衡浓度，乘以试验溶液体积，所得的溶质减量即为岩土的吸附总量，并换算成岩土的吸附浓度。

（8）把实验数据作数学处理，绘出吸附等温线，建立等温吸附方程，求得K_d及S_m值。

2.土柱试验

土柱试验和吸附平衡试验的不同点在于：前者是动态试验，后者是静态试验。前者的结果较接近实际，不仅可确定K_d值，而且可探讨吸附-解吸机理。其试验装置及步骤简述如下：

A.装置（分三部分）

（1）供水。常采用马利奥特瓶原理稳定水头，供水容器最好能容纳试验全过程所消耗的溶液（水）。

（2）土柱。包括试验工作段及滤层。

（3）取样及测流。包括控流阀，目的是控制试验流速接近实际；还有流量计及取样器。

B.步骤

（1）岩土样风干、捣碎及过筛（一般为2mm孔径）

（2）试验岩土参数测定，除平衡试验所述参数外，增加含水量、容重及比重的测定。

（3）岩土样装填。最下段一般为石英砂滤层，其上下应有滤网；上段为岩土试验段，应根据长度及岩土容重算出装填岩土重，分段装填，每段一般为2—5cm，稍稍捣实，以保持土柱岩土接近天然容重。

（4）吸附试验。将具有某溶质一定浓度的溶液注入土柱，定期测流量、取分析样。直至渗入水及渗出水某溶质浓度相近为止，吸附试验结束。

（5）解吸试验。吸附试验结束后，供水容器改换不含试验溶质的溶液（水）进行试验。取分析水样，并记录流量。直至渗出水某溶质浓度为零，或渗出水某溶质浓度趋于稳定为止，试验结束。

（6）试验数据处理。以相对浓度C_i/C_0为纵坐标，C_i为渗出水浓度，C_0为渗入水浓度；渗过土柱水的孔隙体积数为横坐标，绘制穿透曲线。值得注意的是，一般不应以时间t为横坐标，因为不同试验岩土的孔隙体积及流速的不同，如以时间t为横坐标，使不同岩土试验的穿透曲线可比性差。土柱孔隙体积应根据装填岩土的ρ和ρ_b值计算。n的计算公式如下：

$$n = 1 - \rho_b/\rho \tag{1.172}$$

式中，n为孔隙度，无量纲；ρ_b为岩土容重（g/cm^3）；ρ为岩土密度（g/cm^3）。

例题1.9

铬的土柱试验。此实例取自斯托伦沃克等[14]的试验实例。以下作简要介绍。

1.试样及其处理

取含水层砂样，筛分，取粒径小于2mm（占总数30%）做试验。岩矿鉴定表明砂样由石英、斜长石、白云母、赤铁矿及磁铁矿组成。砂粒表面的氧化铁薄膜肉眼可见。总铁含量为12g/kg。

2.土柱试验

（1）土柱装置。柱体为有机玻璃管，长80cm，内径5.1cm；控制流速为7.1×10^{-4}cm/s（与研究区地下水流速相当）。

（2）试验。首先用1孔隙体积水漂洗土柱易溶盐，再用2孔隙体积的地下水渗过土柱，以保证固液相的原有平衡。然后在地下水中加入Cr^{6+}（呈CrO_4^{2-}形式）使其浓度达设计值；不断淋滤，至C_i/C_0接近1为止，此为吸附试验。此后，用无Cr^{6+}水淋滤，至渗出水无Cr^{6+}为止，此为解吸试验。

3.结果及讨论

穿透曲线见图1.7。该图说明，头7个孔隙体积水里，Cr^{6+}浓度为零，说明Cr^{2+}完全被吸附；此后渗出水Cr^{6+}逐步增加，至第22孔隙体积水渗过土柱时，$C_i/C_0=1$，砂土吸附量耗尽。据计算，Cr^{6+}的总吸附量为5.9mmol，相当于砂土的Cr^{6+}吸附浓度为2.25mmol/kg；

平衡时，水中Cr^{6+}为960μmol/L，据此算得$K_d = 2.34$L/kg。该图还说明，10个无铬孔隙体积水渗过土柱后，有50%的Cr^{6+}解吸；再渗过50孔隙体积无Cr^{6+}水后，仍有16%的Cr^{6+}未被解吸。这就说明，Cr^{6+}的吸附中，可能有化学吸附，或者可能有Cr^{3+}的沉淀。事实说明，吸附试验所求得的S值，可能包括沉淀，以及过滤截留部分在内。在试验中，一般都作吸附处理，不作区分。

五、溶质迁移迟后方程

在包气带及含水层中，由于固液相间(水岩间)的各种作用，使水中溶质的迁移与水的迁移产生差异，出现前者比后者迟后的现象。这种现象可用迟后方程描述。其方程如下：

$$V_c = V/R \tag{1.173}$$

$$R = 1 + (\rho_b/n)K_d \tag{1.174}$$

式中：V_c为溶质迁移速度（m/d）；V为地下水实际流速（m/d）；R为迟后因子，无量纲；n为孔隙度，无量纲；ρ_b为岩土容重（g/cm^3）；K_d为分配系数（cm^3/g）。

如若我们通过实验，测得K_d、n及ρ_b值，即可求得R值。R值越大，说明该溶质迁移性能越差。例如，某含水层：$\rho_b = 2g/cm^3$，$n = 0.2$，氯仿及DDT的K_d值分别为0.567和3654（cm^3/g）。代入（1.174）式，算得R值分别为6.67和36541。把R值代入（1.173）式，求得其V_c值分别为0.15V和2.7×10^{-5}V。结果说明，氯仿比地下水速移慢，而DDT的迁移速度比地下水流速慢得多，水迁移10000m时，DDT只迁移了0.27m，所以说，DDT基本上是不迁移的。

迟后方程是定量评价溶质迁移的有用方法，它也是地下水水质模型的重要参数。

思考题及习题

1.据附录1的热力学数据，计算标准状态下$FeCO_3$的溶度积常数。（答案：$K = 10^{-10.48}$）。

2.已知：硬石膏（$CaSO_4$）在标准状态下的溶度积常数$K = 10^{-4.64}$，求10℃下的K值。（答案：$K = 10^{-4.86}$）。

3.当地下水pH = 4，或pH = 11时，地下水中的碳酸（H_2CO_3、HCO_3^-和CO_3^{2-}）以何种形式为主？

4.某一地下水样分析结果如下（mg/L）：$Ca^{2+} = 50$，$Mg^{2+} = 25$，$Na^+ = 1$，$K^+ = 0.9$，$HCO_3^- = 237$，$SO_4^{2-} = 14$，$Cl^- = 2.2$，$NO_3^- = 22$，$CO_3^{2-} = 3.2$，pH = 7.5。试用碳酸平衡判断其分析结果的可靠性。

5.某一地下水样分析结果如下（mg/L）：$t = 10$℃，pH = 7.06，$Ca^{2+} = 71$，$Mg^{2+} = 61$，$Na^+ = 9.9$，$K^+ = 1.2$，$HCO_3^- = 292$，$SO_4^{2-} = 87$，$Cl^- = 17$，$NO_3^- = 38$，求水与$CaCO_3$(方解石）反应的SI值，判断其溶解反应处于何种状态？（答案：$SI = 0.71$，不考虑离子对；$SI = 0.37$，考虑离子对。无条件者，作出第一种结果）。

6.从一含水层取水样，现场立刻测定其pH = 7.54，$t = 5$℃，实验测定其成分(mg/L)：$K^+ = 9$，$Na^+ = 56$，$Ca^{2+} = 51$，$Mg^{2+} = 104$，$HCO_3^- = 700$，$Cl^- = 26$，$SO_4^{2-} = 104$。问，水样暴露于大气后，其pH将是多少？（大气$p_{CO_2} = 10^{-3.5}$巴，气温25℃；提示：先求得〔HCO_3^-〕，然后用公式1.26及1.29求得pH值。答案：pH = 9.3）

7.地下水在5℃下，pH = 7.1。请问水是酸性，还是碱性？

8.在闭系统条件下，地下水中产生$CaCO_3$沉淀，其结果pH是升高还是降低？为什么？

9.半反应式$SO_4^{2-}+9H^-+4e=HS^-+4H_2O$，利用附录1的热力学参数，求得Eh-pH关系式。

10.在一个沉积岩的地下水系统里，沿水流方向，SO_4^{2-}明显降低，而HCO_3^-明显增加。请问什么样的水文地球化学过程使这两种阴离子产生如此大的变化？

11.某供水水源地，地下水中含铁很高，水刚抽出时，透明无色，不久，水中出现褐红色悬浮物。试问：a.地下水所处的氧化还原环境；b.铁以何种氧化态为主；c.出现褐红色悬浮物的水文地球化学过程，并写出反应式。

12.某一深层砂岩含水层的地下水化学成分为（mg/L）：$K^+=18$，$Na^+=390$，$Ca^{2+}=41$，$Mg^{2+}=60$，$HCO_3^-=210$，$Cl^-=293$，$SO_4^{2-}=670$，pH=8.1。由于过量开采，水位降幅很大。为保持稳定供水量，以井灌方式进行人工补给，补给水源来自湖水，发草绿色，含有机质多。结果，观测井中检出H_2S和CH_4（人工补给前未检出）。试述出现H_2S及CH_4的原因，发生何种反应？HCO_3^-及pH将升高或降低？

13.某含水层固体颗粒表面零点电荷pH值为$pH_Z=8.2$，地下水中的pH=7.5。试问含水层固体颗粒表面将吸附阳离子还是阴离子？

14.已知某金属离子M在地下水和沉积物间的分配系数$K_d=10L/kg$，含水层砂的密度$\rho=2.6g/cm^3$，孔隙度$n=0.25$，地下水实际流速$V=30m/a$。试问：a.金属M在含水层中的迁移速度V_c？b.假定金属M在地下水中迁移100m，需时多少？(提示：$\rho_b=\rho(1-n)$；答案：$V_c=0.3797m/a$，$t=263a$）。

15.F^-的吸附平衡试验结果如下：水中平衡浓度C分别为（mg/L）：2、4、8、16和32；固相表面吸附浓度相应为（mg/kg）：22、33、49、64和72。请根据实验数据，用绘图法或回归法，建立等温吸附方程，求得S_m和K值。（答案：符合Langmuir方程，其方程为$C/S=0.072+0.0015$，$S_m=78mg/kg$，$K=0.16$）

参考文献

〔1〕 汤鸿霄，1979，用水废水化学基础，中国建工出版社。

〔2〕 蒋景诚、钟佐燊等，1984，从试验谈垂直入渗过程中的阳离子交换作用，《水文地质工程地质》，第四期。

〔3〕 Jackson, R.E, 1980. Aquifer Contamination and Protection. Imprimerie de Munutention, Mayenne.

〔4〕 Drever, J.I, 1982. The Geochemistry of Natural Water, Prentice-Hall, Inc..

〔5〕 Matthese, G., 1982. The Properties of Groundwater. John Wiley and Sons, N.Y..

〔6〕 Truesdell, A.H. and B.F. Jones, 1974. WATEQ A Computer Program for Caculating Chemical Equilibia of Natural Water. in: Chemical Hydrogeology.

〔7〕 Freeze, R.A. and Cherry, J.A., 1979, Groundwater. Prentice-Hall Inc..

〔8〕 Lloyd, J.W. and J.A. Heathcote, 1985. Natural Inorganic Hydrochemistry in Relation to Groundwater. Department of Geological Science, University of Birminham, U.K..

〔9〕 Garrels, R.M. and Christ, C.H., 1965. Solutions, Mineral, and Equilibria. N.Y..

〔10〕 Langmuir, D., 1971. The Geochemistry of Some Carbonate Ground Waters in Central Pennsylvannia. in: Chemical Hydrogeology.

〔11〕 Long, D.T. and Z.A. Saleem, 1974. Hydrogeochemistry of Carbonate Grounwater of an Urban Area. Water Resour. Res. V.O, No.6, P 1229—1238.

〔12〕 Garrels, R.M. and M.E. Thompson, 1962. A Chemical Model for Sea Water at 25°C and One Atmosphere Total Pressure. Amer. J. Science, V. 260, P. 57—66.

〔13〕 Hem, J.D., 1967. Equilibrium Chemistry of Iron in Ground Water. in, Chemiscal Hydrogeology.

〔14〕 Stollenwerk, K.G. et al., 1985. Adsorption and Desorption of Hexavalent Cromium in an Aquifer Near Tellrride, Colorado. J. Eviron. Qual., V.14, No. 1, P. 150—155.

〔15〕 Fetter, C.W., 1980. Applied Hydrogeology. Charles E. Merrill Publishing Co.

〔16〕 Parks, G.A. and P.L.De Bruyn, 1962. The Zero Point of Charge Oxides. J.Phys. Chem. V. 66, P. 967—973.

〔17〕 U.S.A., 1954. Salinity Laboratory Staff, 1954, Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. USDA Handbook No.6.

〔18〕 Bower, C.A., 1959. Cation Exchange Enquibria in Soil Affected by Sodium Salts. Soic Sci. V.88, P.32—55.

第二章 地下水化学成分的组成

第一节 天然水的组成

天然水是组成复杂的溶液。就目前所知，存在于地壳中的87种稳定的化学元素中，在天然水中就发现了70种以上，随着分析方法灵敏度的提高，相信余下的其它元素也将会在天然水中找到。

天然水成分的复杂性不仅在于其中有为数众多的化学元素，还在于各种化学元素在各种水中的含量变化很大，以致在不同类型的水中，每一化学元素存在的形式具多样性。

天然水的化学成分是指存在于水中各种元素的离子、分子；溶解的和未溶解的气体成分；天然的和人工的同位素；复杂的有机化合物；活的或死的微生物（细菌）以及不同成分的机械的和胶体的物质等。

一、水的结构及特性

（一）水的结构

在水分子中，氢、氧原子核呈等腰三角形排列，氧核位于两腰相交的角顶上，而两个氢核则位于等腰三角形的两个底角上，两腰夹角为104°45′〔图2.1(a)〕。整个水分子核则浸于其核外10个电子所组成的电子云中〔图2.1(b)〕。

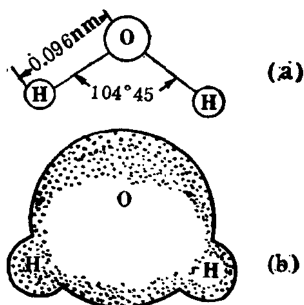
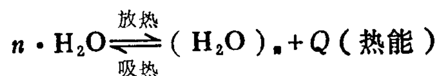


图 2.1 水分子的结构模型

水分子中氢、氧原子的这种排列，使水分子在结构上正负电荷静电引力中心不重合，从而形成水分子的偶极性质，即位于氧原子一端为负极，而位于氢原子一端为正极。

一个偶极分子极性程度的大小，可根据其偶极矩的大小来判断。水分子的偶极矩$\mu=1.86\times10^{-18}$静电单位×厘米，其偶极矩比许多其它物质都大，具有较强的极性。因此，当水分子相互靠拢时，相邻水分子间由于具有偶极性而发生相互静电吸引。这种吸引是由于水分子中氧原子的电负性较强，能对相邻水分子中的氢原子产生静电吸引，从而使相邻的水分子联结起来。两个分子之间由氢原子形成的一个键称为氢键，水分子之间就是靠氢键相联结的。

相邻水分子间由于有氢键联结，使水能以$(H_2O)_n$巨型分子存在，但它不会引起水的化学性质的改变，这种现象称为水分子的缔合作用。这种缔合可用下列平衡式表达：



$$n\cdot H_2O \underset{\text{吸热}}{\overset{\text{放热}}{\rightleftharpoons}} (H_2O)_n + Q\text{（热能）}$$

事实上，自然界中的水只有以汽态存在时才呈单分子水，而以液、固态存在时均呈巨型分子形式存在。具体而言，$(H_2O)_n$中的n，一般变化于12—860之间，主要取决于温

度变化，仅在250—300℃时，n值接近1，即水具有H_2O形式。

水的缔合程度随温度降低而增强。当温度为4℃时，缔合程度最大，水的密度也最大。

此外，除上述正常状态的水结构形式外，尚存在双变态结构的水，即两个氢原子被另一个面的对角所捕获。在水中，正态水结构状态的含量在0—75%之间转换，而双变态结构的水分子含量在25—100%之间转换。

（二）水的特异性质

由于水的结构很特殊，这就导致它具有一系列的独特性质。水与一般液体相比，在物理化学性质方面有一些不符合一般规律的现象。水所具有的特异性质可概括如下：

1.水具有独特的热理性质

（1）水的生成热很高。生成热是指稳定单质生成1mol化合物时的反应热。水的生成热为－285.8kJ/mol，故水的热稳定性很高，在2000℃的高温下，其离解不及百分之一，约为0.588%，所以，水能在地球初期的炽热温度下存留下来。

（2）水具有很高的沸点和达到沸点以前极长的液态阶段，这是水分子偶极间引力大大超过一般液体之故。

水是氧的氢化物，将它与氧的同周期和同族的相应各元素的氢化物相比，我们就可以看到水的这一特性（表2.1）。从表中可以看出，这些元素的氢化物的热理性质随分子量减少而有规律地降低。按此规律，水的熔点和沸点应分别为－106℃和－81℃，这和实际上的熔点和沸点相差甚远。

表 2.1 Ⅵ主族元素氢化物的某些热理性质

性　质	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
分子量（碳单位）	18.1	34.1	81.0	129.6
熔点（°C）	0	－86	－66	－49
标准沸点（°C）	100	－61	－41	－2
分子熔化热(kJ/mol)	6.02	2.38	2.51	4.18
分子汽化热(kJ/mol)	40.7	18.7	19.3	23.2

水具有如此反常高的熔点和沸点以及很高的分子熔化热和汽化热，致使水分子由冰到水到汽的相态转化需要很多热能，以破坏众多氢键。也正因为这一反常特性，使地球上得以有液态水的存在，才能有生命物质的繁衍。

由于水的热传导、热容、熔化热、汽化热以及热膨胀几乎比所有其它液体都高，因此水能起到调节自然界温度的作用，防止温差变化过大，使地球上的气候适于人类居住与动植物生长。相反，在无水的月球，昼夜温差高达200℃。

2.水具有较大的表面张力

水与其它液体相比，具有较大的表面张力（汞除外）。它随温度升高而减少（见表2.2）。

水的表面张力对研究包气带水的地球化学现象具有重要意义。

3.水具有较小的粘滞度和较大的流动性

表 2.2 水的表面张力

温度(K)	273	323	373	473	525	573	623	647
表面张力 ($\times10^{-5}$, $N\cdot cm^{-1}$)	75.5	63.1	51.5	29.0	18.9	9.6	1.6	0

粘滞度是一种表征液体内部质点间阻力(内摩阻)程度的性质。一般来说，液体的运动可视为液体的变形，而粘滞性就是一种阻抗液体质点间形变的能力。水分子的极性和氢键联结决定了水的粘滞度小，流动性大。据已有资料表明，在1V/cm的电场下，水分子的H^+(质子)的活动性为32.5×10^{-4}cm/s，OH^-的活动性为17.8×10^{-4}cm/s，而其它离子的活动性只有6×10^{-4}cm/s。同时，水分子在热运动过程中，经常不断地进行新的排布和联结。

4.水具有高的介电效应

在水中盐类离子晶体发生离解时，一些水分子围绕着每个离子形成一层抵消外部静电引力(或斥力)的外膜，它会部分地中和离子的电荷，并阻止正、负离子间的再行键合。这种水分子的封闭外壳起绝缘效应(或屏蔽效应)，称为介电效应。

水的介电常数ε，在常温下为81，0℃时为88，100℃时为56。常温下$\varepsilon=81$，表示正负离子在水中相互吸引力比在真空中减小81倍。

5.水具有使盐类离子产生水化作用的能力

水中离子与水分子偶极间的相互吸引作用，使水中正、负离子周围为水分子所包围，这种过程称盐类离子的水化作用(或称离子的溶剂化作用)。这种作用是多数盐类能溶于水的原因。

6.水具有良好的溶解性能

水对固体的溶解性能主要是由于水是极性分子，介电效应高，能使盐类离子产生水化作用等特性所致。

在高温高压下，水是一种活性水，其水分子结构处于亚稳状态。这时水的导电性、溶解能力、pH值等物理的和化学的性质变异，使水具有更高的侵蚀性，因而其溶解能力增大。前苏联学者用热压器中的活性水对$CaCO_3$进行溶解试验，发现活化后的水对$CaCO_3$的溶解度比活化前大1.15—2.6倍。

此外，在高温高压下，SiO_2可大量溶于水中(表2.3)。

表 2.3 高温高压条件下SiO_2溶解试验

温度(°C)	100	200	300	400	500
压力($\times10^5$Pa)	1	16	87	288	399
水中可溶性SiO_2 mg/L	1	67	100	165	203

试验还证明，在300—340℃、(390—400)$\times10^5$Pa条件下，活性水可以从淡色花岗岩、微斜长石及黑云母中溶出SiO_2、Al_2O_3、K_2O、Na_2O等成分。

(三)水的离解产物

水可以按下式进行离解：



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

由于质子（H^+）不能单独存在，在水溶液中H^+与H_2O缔合成H_3O^+(水合离子）的形式存在。

在标准状态下，水的平衡常数$K_{aq}=\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}=10^{-14}$

因$[H^+]$数值很小，应用不方便，所以一般用$[H^+]$离子浓度的负对数作为水溶液的酸碱性指标。

（四）水的同位素组成

氕（H）、氘（D）、氚（T）是氢元素的三种同位素。氚是氢的放射性同位素，衰变时发射β^-射线，生成氦：${}^3_1H \rightarrow {}^3_2He+\beta^-$，它在水中以氚水（HTO）形式存在。$^{16}O$、$^{17}O$、$^{18}O$是氧元素的三种同位素。它们在水中的丰度见表2.4。

表 2.4　氢氧同位素在水中的丰度[8]

同　位　素	丰　度(%)	类　型
^1H(氕)	99.984	稳定，记为“H”
^2H(氘)	0.016	稳定，记为“D”
^3H(氚)	$0—10^{-15}$	放射性，半衰期12.3a，记为“T”
^{16}O	99.76	稳　定
^{17}O	0.04	稳　定
^{18}O	0.20	稳　定

若一种元素有几种同位素，则对于一种化合物来说，就有许多种同位素分子变种，可统称为同位素分子。若不考虑痕量^3H，天然水中氢氧同位素可以有九种不同的同位素分子（表2.5）。

表 2.5　天然水同位素分子

同 位 素	^{16}O	^{17}O	^{18}O
H_2	$H_2{}^{16}O$ (18)	$H_2{}^{17}O$(19)	$H_2{}^{18}O$ (20)
HD	$HD^{16}O$(19)	$HD^{17}O$(20)	$HD^{18}O$(21)
D_2	$D_2{}^{16}O$ (20)	$D_2{}^{17}O$(21)	$D_2{}^{18}O$ (22)

注：括号内为分子量

天然水中同位素分子以$H_2{}^{16}O$为主，其它丰度较大的有以下几种：$H_2{}^{18}O$（0.2%），$H_2{}^{17}O$（0.042%），$HD^{16}O$（0.032%），而HTO浓度只有$n\times10^{-16}$%。

二、天然水组成分类

天然水组成可按溶质颗粒大小、化合物类型、相对浓度及相态等分类（见图2.2），现分述如下(图2.2)：

（一）按颗粒大小

（1）真溶液（颗粒直径$d<10^{-7}$cm）；

（2）胶体（颗粒直径$d=10^{-7}—10^{-5}$cm）；

（3）悬浮液（颗粒直径$d>10^{-5}$cm）。

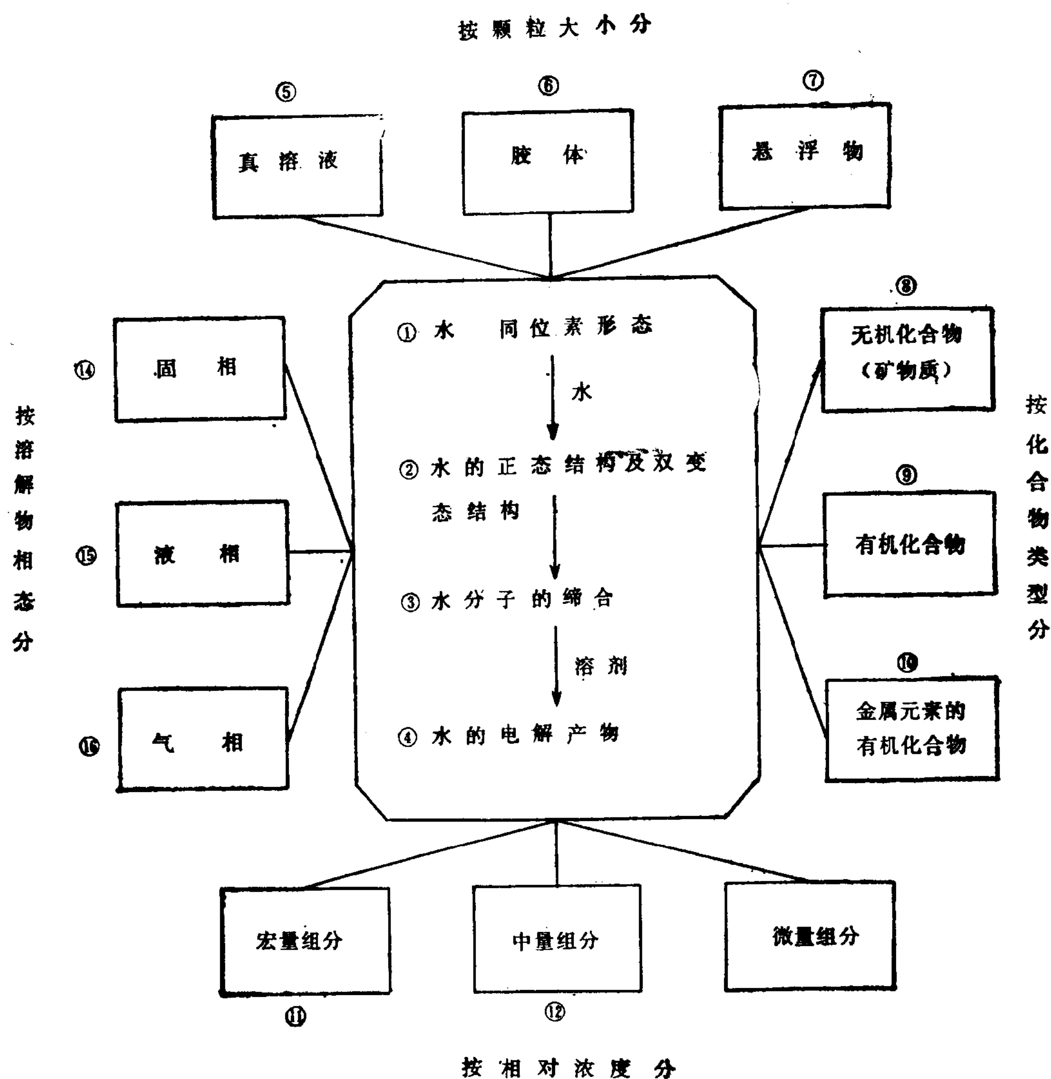


图 2.2 天然水组成分类

（二）按化合物类型

（1）无机物；

（2）有机物；

（3）金属元素络合物及有机络合物。

（三）按状态

可有固相、液相、气相。

（四）按相对浓度

（1）宏量元素：有Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、CO_3^{2-}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+。

（2）中量元素：Fe^{3+}，Fe^{2+}，NO_3^-，NH_4^+，H_4SiO_4，F^-，Sr^{2+}，Br^-等，它们的浓度常为十到数十mg/L。

（3）微量元素：常指在水中含量小于1mg/L的元素。

第二节 天然水的化学特性

地下水属于自然界水循环中的地下径流阶段中的水，它的形成、运动、演化均与大气降水、地表水有密切联系。

天然水的成分乃是水与周围介质（大气圈、生物圈、岩石圈）在长期历史进程中相互作用的结果。天然水由于其所处环境不同，它们的化学成分各异。所以在研究其成分和形成条件时，不能脱离介质环境。

一、大气降水的成分特征

大气圈是地球上水分循环最频繁的自然环境。实质上大气是一个五成分三相系统。五种成分是氮（占75.51%）、氧（占23.01%）、惰性气体(Ar 1.28%,Kr 0.03×10^{-2}%,Ne 0.12×10^{-2}%,He 0.07×10^{-3}%,Xe 0.04×10^{-3}%)、二氧化碳（0.04%）及水（H_2O）。三相是水、气、冰。

大气降水由海洋和陆地所蒸发的水蒸汽凝结而成，它的成分取决于地区条件，变化较大。

在对流层底部，除五成分外，尚有尘埃微粒、雷电生成的含氮化合物（NH_3、NO、NO_2）、碳氢化合物等，它们随水循环降落地下，构成大气降水的主要成分及气体成分，其盐类主要成分为Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、CO_3^{2-}、HCO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-。

大气降水是含杂质较少、矿化度较小的软水，其含盐量一般为20—50mg/L。降水成分随水循环大小而定。干旱地区雨水中杂质较多，滨海地区降水中的Na^+和Cl^-比内地多，一般初降雨水或干旱地区雨水中杂质多，而长期降雨后或潮湿地区雨水中杂质少。

大气降水中所含溶解气体十分稳定，浓度几乎不变，但CO_2成分不稳定。近百年来，大气圈中CO_2由0.028%（体积比）增加到0.032%，近十年增长0.2%。大气降水的盐类组成並不能成为地表水及地下水盐类组成的主要来源。但是，大气降水矿化度低，相对而言，酸性较强並含有较多的CO_2（CO_2在干燥大气中为0.033%体积，而在水中能溶解0.21%，为大气中的6倍），这样使大气降水具有强烈破坏岩石的能力。含CO_2气体的降水入渗地下后，可发生一系列化学反应，改变水的本来面貌，並形成不同类型的次生矿物。而惰性气体则可随水一直下渗到深处，基本上不改变原来状态，因此可用它作为判别地下水成因与运动途径的指标。

大气降水中二氧化硅含量很小，一般不超过0.5mg/L。

大气降水的pH值一般为5.5—7.0左右。近年来，由于人为污染的影响，使大气中SO_x、NO_x、I_2、CO、NH_3浓度增加，酸雨频繁（酸雨是指pH值小于5.65的降水）。瑞典常降酸雨，其中SO_4^{2-}浓度很高，究其原因是因西欧各国高空排放SO_2废气被风力吹越国界到北欧的结果。目前，酸雨已成为全球性的重大环境问题之一，我国也有不少地区有酸雨，据1982年23个省市监测站报道，有20个点出现酸雨，最严重的是西南地区，以重庆和贵阳为中心形成酸雨区。如重庆出现降水酸度最高的pH为3.6。降水酸度除人为污染因素外，还与气候、地形、地貌、土壤性质及雨水降落过程中的酸碱作用有关。

除人为活动造成的大气污染外，火山活动、核试验等也能改变大气降水的成分。

二、海水的成分特征

最大的地表水体是海洋。海水占地球总水量的97.2%，体积为13亿多立方公里，它覆盖着地球表面70%以上。各大洋水流相通，所以世界各地海洋水质基本相似和稳定。但在海洋的水平和垂直方向上，水质呈有规律的变化，在靠近海岸处成分变化更大。

各种天然存在的元素，在海水中几乎都能发现，它们以单离子、络合离子、分子等各种形式存在。

（一）无机组分

1.宏量组分

海水中宏量组分的含量按其顺序为Cl^-、Na^+、SO_4^{2-}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+、HCO_3^-、Br^-，这些组分的含量见表2.6。它们的总量占海水溶解物质的绝大部分，即99.94%。

2.中量组分

它们是指含量为0.1—10mg/L的组分，这些组分是：Sr、SiO_2、B、F、NO_3^-、Li、Rb、C（有机）（见表2.6）。

表 2.6 海 水 成 分

组　分	含量(mg/L)	组　分	含量(mg/L)
Cl^-	19000	NO_3^-	0.67
Na^+	10500	Li^+	0.17
SO_4^{2-}	2700	Rb^+	0.12
Mg^{2+}	1350	C(有机)	0.10
Ca^{2+}	410	P	0.09
K^+	390	I	0.06
HCO_3^-	142	Ba^{2+}	0.02
Br^-	67	Mo	0.01
Sr^{2+}	8	Zn^{2+}	0.01
SiO_2	6.4	Ni^{2+}	0.007
B	4.5	A_s	0.003
F^-	1.3	总盐量	34580

据Goldberg等，1973[12]。

3.微量组分

它们是指其含量小于0.1mg/L的组分。它们包括P、I、Ba、Mo、Zn、Ni、As等30多种。

海水的含盐度在不同地区不同深度虽有些变化，但大致在34‰—36‰范围内，而各离子间的比例关系却相当稳定，只有HCO_3^-含量范围变化大，Na/Cl比也有些变化。例如，大西洋海水Na^+和Cl^-的浓度比值（Na^+/Cl^-）为0.5544—0.5567，北太平洋为0.5553，西太平洋为0.5491—0.5561，地中海为0.5310—0.5528，黑海为0.55184。

（二）有机物

海水中含有溶解的和悬浮的有机物，一般有机碳含量在0.1—2.7mg/L范围。有机物的来源几乎完全是海生生物，在它们活着或死亡以后都往海水中释放出碳水化合物、蛋白

表 2.7 河水平均成分

含量 / 离子种类	mg/L	mol/L	含量 / 离子种类	mg/L	mol/L
$HCO_3^- + CO_3^-$	58.8	0.00096	NO_3^-	1.0	0.00002
Ca^{2+}	15.0	0.00037	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	0.67	0.00001
H_4SiO_4	13.1	0.00014	$Al(OH)_3$	0.24	2.5×10^{-6}
SO_4^{2-}	11.2	0.00012	F^-	0.09	5×10^{-6}
Cl^-	7.8	0.00022	Sr^{2+}	0.09	1×10^{-6}
Na^+	6.3	0.00027	H_3BO_3	0.1—0.01	$\approx5\times10^{-7}$
Mg^{2+}	4.1	0.00017	Br^-	0.02	2.5×10^{-7}
K^+	2.3	0.00006	总计	120.8	0.00235

注：数据按Livingstone,1963(41—44页)。

质、缩氨酸等。海洋中有机物产生率要比河流中大得多。

三、河水的成分特征

河流是降水经地面径流汇集而成。由于流域面积十分广阔，又是敞开的流动水体，河水成分与地区的地形、地质条件、气候条件关系密切，而且受生物及人类活动影响极大。

（一）无机物

不同地区的岩石、土壤组成决定着该地区河水的基本化学成分。在结晶岩地区，河流水中溶解离子含量较少；在石灰岩地区，河水中富含Ca^{2+}及HCO_3^-；若河流流经白云岩及燧石层时，水中Mg^{2+}、Si含量增高；河流流经石膏层时，使水中富含SO_4^{2-}，且总含盐量有所增加；富含吸附阳离子的页岩及泥岩地区则向河水提供大量溶解物质，如Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}。

江河水一般均带泥沙悬浮物而有浑浊度，它们含量从数十度到数百度。夏季或汛期可达上千度，也随季节而变化。

河水中总含盐量在100—200mg/L间，一般不超过500mg/L，有些内陆河流可以有较高的含盐量。河水中主要离子关系与海水相反，即其次序为$Ca^{2+} > Na^+$，$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$。

我国拥有丰富的水资源，全国正常年降水量为$60320\times10^8 m^3$，而江河的正常年径流量为$26140\times10^8 m^3$，水量资源占世界第三位。由于大部分降水来自太平洋，所以形成东南多雨西北干旱的特点，大部分降雨集中在夏秋两季，年变化大，易引起旱涝。我国及世界主要河流水的化学成分概况见表2.8。

从表2.8看出，我国河流含盐量变幅大，但其离子组成仍有大致的规律性。世界河流平均含盐量为100mg/L，我国河流平均含盐量推算为166mg/L。

一般情况下，河水化学成分有一定的稳定性，若出现组分及含量异常情况，大多是被污染所致。

（二）有机物

地球陆地表面为植物所覆盖，当植物死亡或腐烂时，其中的有机物就部分进入水中，因

表 2.8　我国及世界主要河流水质(mg/L)

河流名称	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+}+K^{+}$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	含盐量
长　江	28.9	9.6	8.6	128.0	13.4	4.2	193.6
黄　河	39.1	17.9	46.3	162.0	82.6	30.0	377.9
黑龙江	11.6	2.5	6.7	54.9	6.0	2.0	83.7
西　江	18.5	4.8	8.1	91.5	2.8	2.9	128.6
松花江	12.0	3.8	6.8	64.4	5.9	1.0	93.9
闽　江	2.6	0.6	6.9	20.0	4.90	0.5	35.5
塔里木河	107.6	841.5	10265	117.2	6052	14368	31751.3
亚马孙河	5.4	0.5	3.3	18.1	0.8	2.6	30.7
密西西比河	37	11.0	23	115	55	23	264
尼罗河	15.7	3.6	9.4	63.0	18.0	6.0	115.7
泰晤士河	75.9	4.8	12.3	214.0	39.1	12.2	358.3
莱茵河	50.3	11.7	5.2	181.4	24.6	8.0	281.2
多瑙河	58.2	13.5	5.3	236.0	15.4	2.6	331.0
伏尔加河	37.0	3.0	12.0	108.0	18.0	17.0	195.0
顿　河	64.0	7.7	8.7	231.8	14.1	3.9	330.2
湄公河	12.0	1.6	3.7	49	0.4	0.4	67.1
木曾川	4.7	0.9	5.6	18.1	2.3	1.3	32.9

此河水中既有溶解的有机物也含有微粒有机物，河水中有机物总含量通常为10—30mg/L。热带河流中，河水通过丛林沼泽可以使有机质百分含量增高，此时河水可有较高的色度。据克拉克（Clarke,1924）资料[1]，乌拉圭河水中有机质含量可以达到河水中溶解物质的59.90%。

河水中的有机物对近岸海水有明显影响，近岸海水是沉积物中碳氢化合物聚集的一个重要来源。

四、湖泊及水库水的成分特征

湖泊是由河流及地下水补给而形成的。气候、地质、生物条件影响湖泊的水质，虽然湖水水质与补给来源的水质有密切关系，但二者化学成分可能相差很远。流入湖泊和从湖泊流出的水量和水质、日照、蒸发强度等因素也影响湖泊水质。若水量较大，蒸发量相对较小，则湖水可保持较低含盐量而成为淡水湖，如鄱阳湖、洞庭湖、太湖等。若流入湖泊的水量较少，且大部或全部被蒸发，那么输入的溶解盐便在湖水中积累起来，形成咸水湖或盐湖。如内蒙雅布赖盐湖，湖水的总含盐量达316.5g/L。

淡水湖泊水中基本离子组成具有内陆淡水特点。水库为人工湖泊，一般为淡水湖，其水质状态与淡水湖泊十分近似。

在湖泊、水库、河口及近海水域常发生水体富营养化现象。天然水体富营养化本来是一种十分缓慢的自然形成过程，是水体衰老的一种现象。但随着工农业生产迅速发展、居住城市化，含有较多氮、磷营养物质的生活污水、工业废水和农田地表径流汇入湖泊、水

库、河流河口及近海水域，在水体中积累，尤其是当碳、氮、磷之间达到一定比例时，刺激水体中藻类大量繁殖，在表层水中形成巨大生物量，导致淡水水体中“水华”和海水中“赤潮”的发生，这就是常称的人为富营养化，是一种普遍的水污染。据我国对20个湖泊水的调查[3]，有13个处于富营养化，占65%，而且多位于我国东部平原，长江中下游的人口稠密区。

以上阐述了除地下水以外的其它天然水的化学成分特征。地下水化学成分特征要比上述天然水化学成分特征更复杂些，其基本面貌已在《水文地质学》一书中有过介绍，这里不再重复。

第三节　元素的水文地球化学特性

本节主要介绍地下水中某些元素的水文地球化学特性。这些特性包括地下水中这些元素的来源、元素的存在形式、浓度的控制因素及浓度的大小。目的是为读者在研究地下水化学成分的形成时，提供一些基本理论知识。

下面分别介绍地下水中某些化学元素的水文地球化学特性。

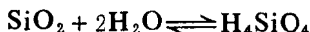
一、硅、铝、铁、锰

硅、铝、铁、锰在地壳中属于丰度较高的元素，其重量百分数分别为：Si，28.15%；Al，8.23%；Fe，4.65%；Mn，0.10%，但它们在地下水中的含量並不高，一般属于中量元素。

（一）硅

SiO_2广泛存在于地壳上的各种岩石和矿物里，它们是石英、铝硅酸盐、粘土矿物等。

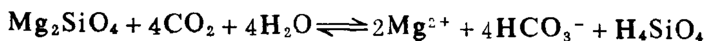
一般环境条件下，石英的溶解进行得十分缓慢。石英在水中的溶解按下式进行：



$$SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$$

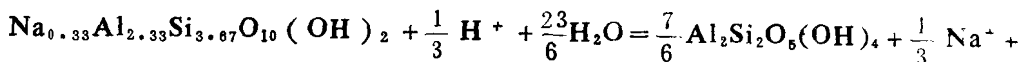
据Morey等人（1962）资料[12]，SiO_2溶解度，在25℃时为6.0mg/L，在84℃时为26mg/L。Fournier和Rowe（1962）[12]获得方石英的溶解度，在25℃时，27mg/L和84℃时为94mg/L。Morey等人[12]（1964）获得无定形硅的溶解度为25℃时115mg/L[12]。硅的溶出以图2.3表示。

硅酸盐和铝硅酸盐的不全等溶解均可使水中出现H_4SiO_4。



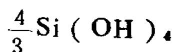
$$Mg_2SiO_4 + 4CO_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 2Mg^{2+} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4$$

镁橄榄石

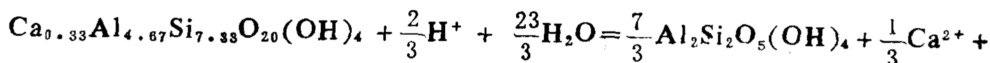


$$Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2 + \frac{1}{3}H^+ + \frac{23}{6}H_2O = \frac{7}{6}Al_2Si_2O_5(OH)_4 + \frac{1}{3}Na^+ +$$

Na－蒙脱石　　　　高岭石

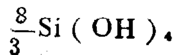


$$\frac{4}{3}Si(OH)_4$$



$$Ca_{0.33}Al_{4.67}Si_{7.33}O_{20}(OH)_4 + \frac{2}{3}H^+ + \frac{23}{3}H_2O = \frac{7}{3}Al_2Si_2O_5(OH)_4 + \frac{1}{3}Ca^{2+} +$$

钙－蒙脱石



$$\frac{8}{3}Si(OH)_4$$

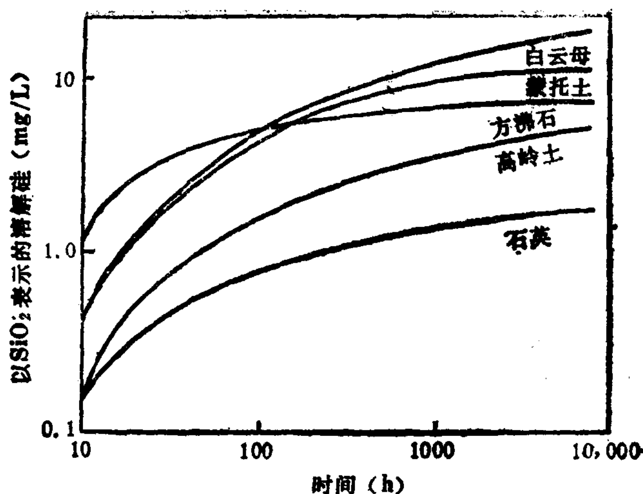
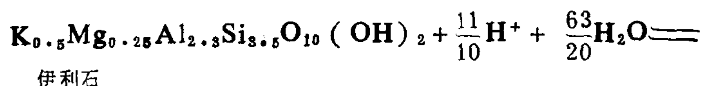
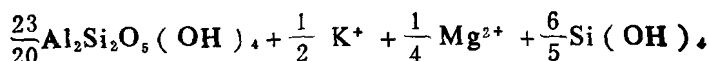


图 2.3　在25°C蒸馏水中，在硅酸盐矿物溶解期间，硅的溶出
（据Bricker，1967）



$$K_{0.5}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2+\frac{11}{10}H^++\frac{63}{20}H_2O=$$

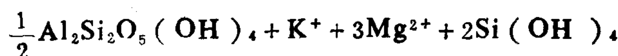
伊利石



$$\frac{23}{20}Al_2Si_2O_5(OH)_4+\frac{1}{2}K^++\frac{1}{4}Mg^{2+}+\frac{6}{5}Si(OH)_4$$

$$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2+7H^++\frac{1}{2}H_2O=$$

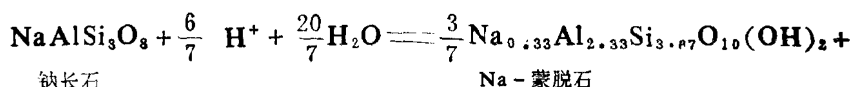
黑云母



$$\frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4+K^++3Mg^{2+}+2Si(OH)_4$$

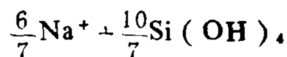
$$NaAlSi_3O_8+H^++\frac{9}{2}H_2O=\frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4+Na^++2Si(OH)_4$$

钠长石

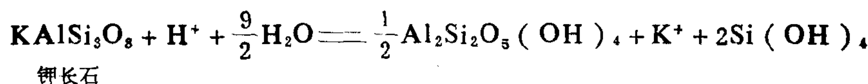


$$NaAlSi_3O_8+\frac{6}{7}H^++\frac{20}{7}H_2O=\frac{3}{7}Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2+$$

钠长石　　　　Na－蒙脱石

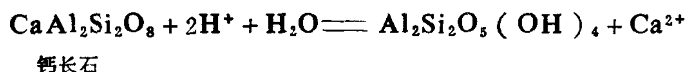


$$\frac{6}{7}Na^++\frac{10}{7}Si(OH)_4$$



$$KAlSi_3O_8+H^++\frac{9}{2}H_2O=\frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4+K^++2Si(OH)_4$$

钾长石



$$CaAl_2Si_2O_8+2H^++H_2O=Al_2Si_2O_5(OH)_4+Ca^{2+}$$

钙长石

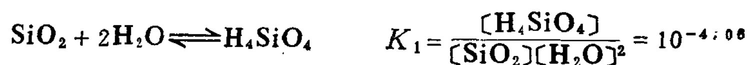
在本章第一节中已介绍在高温高压下，石英的溶解度迅速增加，所以说热液条件对石英的溶解有重大影响。与火山（岩浆）活动有关的高温矿水中，SiO_2含量很高（见表2.9）。

从上可知，不论是石英或铝硅酸盐的不全等溶解，水中溶解的SiO_2几乎全部以正硅酸

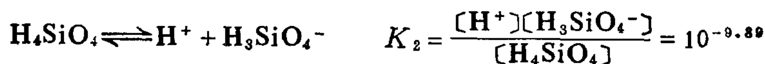
表 2.9 与火山(岩浆)活动有关的高温矿水中SiO_2含量

国　名	地热田	温度(°C)	pH	矿化度(mg/L)	SiO_2(mg/L)
冰　岛	拿马弗雅尔5*	212	7.5	597	318
新西兰	俄拉克依果拉克2*	260	9.1	1781	480
新西兰	卡维劳7A*	278	6.9	3375	760
新西兰	布鲁德兰兹11*	271	8.2	4003	805
日　本	八丁原	250	8.1	5327	1380
墨西哥	塞罗布勒特M-6	290	6.6	15637	285
美　国	依恩特麦萨6-1	138	5.8	24800	286
中　国	腾冲硫磺塘	94.5	8.6	2422	205
中　国	羊八井W20	86	8.85	1580	122.83
中　国	羊八井9*	161	8.3	1930	182.13

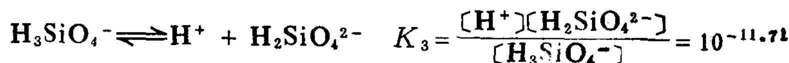
H_4SiO_4形式存在。它在水中离解方程为（以非晶质SiO_2为例）：



$$SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4 \qquad K_1 = \frac{[H_4SiO_4]}{[SiO_2][H_2O]^2} = 10^{-4.06}$$



$$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_3SiO_4^- \qquad K_2 = \frac{[H^+][H_3SiO_4^-]}{[H_4SiO_4]} = 10^{-9.89}$$



$$H_3SiO_4^- \rightleftharpoons H^+ + H_2SiO_4^{2-} \qquad K_3 = \frac{[H^+][H_2SiO_4^{2-}]}{[H_3SiO_4^-]} = 10^{-11.71}$$

由此可知H_4SiO_4离解程度很低，并可导出：

$$[H_3SiO_4^-] = \frac{K_1K_2[H_2O]^2[SiO_2]}{[H^+]}$$

$$[H_2SiO_4^{2-}] = \frac{K_2K_3[H_4SiO_4]}{[H^+]^2}$$

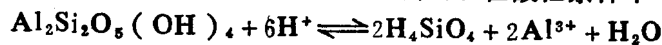
在天然地下水中($pH = 6—9$)占优势的是H_4SiO_4。在碱性条件下（pH增高到9.0—9.5时），由于单链节和多链节硅酸盐的形成，SiO_2的溶解度有所增加。几乎所有天然水环境下，$H_2SiO_4^{2-}$是次要的。

天然水中可溶性SiO_2含量一般不超过100mg/L。通常为10—30mg/L，平均值为17mg/L。

（二）铝

铝在地壳中所占重量百分数为8.23%，仅次于氧和硅，占第三位。

铝硅酸盐的不全等溶解的主要产物是高岭石。高岭石在酸性条件下可溶出Al^{3+}：



$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2H_4SiO_4 + 2Al^{3+} + H_2O$$

高岭石强烈风化可形成三水铝石($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)



$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 5H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2H_4SiO_4$$

Al_2O_3在水中溶解度受pH值控制。它溶于强酸性溶液中，$pH = 4.1—10$时它几乎不溶，而此时SiO_2却有部分溶解（见图2.4）。所以，$pH = 4—5$时，$Al_2O_3/SiO_2 = 1:2$，此时有利于高岭石族矿物形成，当$pH = 8—9$时，$Al_2O_3/SiO_2 = 1:4$，则有利于胶岭石族矿物形成。

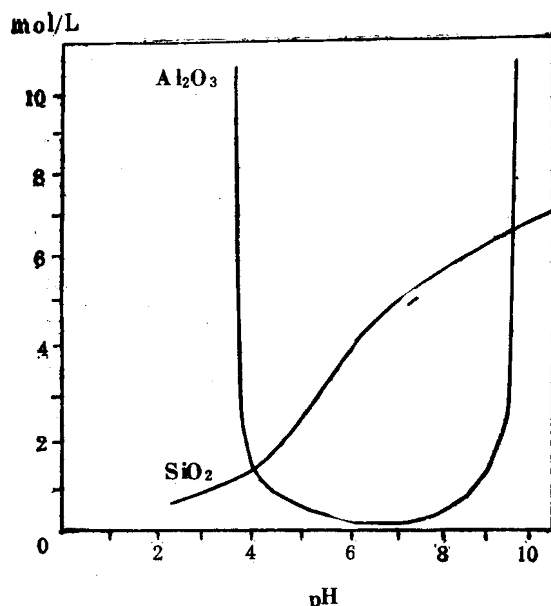


图2.4 作为pH值函数的SiO_2及Al_2O_3的溶解度

（据柯连斯）

铝在水的存在形式受pH控制，在强酸性地下水中（pH<4.0），水中铝的主要形式为Al^{3+}；在碱性地下水中，可形成AlO_2^-、AlO_3^{3-}。在含F^-的地下水中，铝和氟很容易形成络合离子，如AlF^{2+}、AlF_2^+；在SO_4^{2-}含量很高的酸性地下水中，$AlSO_4^+$可能是铝的主要存在形式。

地下水中铝的浓度主要受铝的氢氧化物（三水铝石）溶度积的控制。据文献资料[12]，当pH接近于6时，三水铝矿最小溶解度的计算值小于10μg/L，实测值约27μg/L。

在大多的天然地下水中（pH＝6—9），水中铝浓度常小于1mg/L，有时可达几mg/L。但是，在pH小于4.0的强酸性地下水中，每升水中铝可能几十mg，甚至几百mg，这种水多为矿坑排水或泉水，如表2.10中的1号样。

（三）铁

铁在地壳中重量百分数仅次于氧、硅、铝而居于第四位。与前述三者不同，铁不仅大量分散存在于地壳的岩石、土壤、水体中，而且在某些矿体中富集形成有用矿床（Fe_3O_4，Fe_2O_3，$FeCO_3$，Fe_2SiO_4）。

地下水中铁的水文地球化学特性受pH值及氧化还原反应影响很大，这已在第一章作过详细介绍。

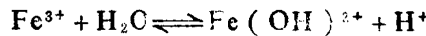
在pH＝6的水溶液中，Fe^{3+}的浓度为1.5×10^{-12}mol/L；在pH＝7的水溶液中，Fe^{3+}浓度为1.5×10^{-15}mol/L，pH＝8时，Fe^{3+}为1.5×10^{-18}mol/L。也即pH值从6增加到8，铁在水中的溶解度减少10^6倍。所以，当陆地上含铁的弱酸性水进入弱碱性的海水中会发生$Fe(OH)_3$沉淀。如河水中铁含量为1mg/L，则海水中仅0.008mg/L。

铁在水中也发生水解。Fe^{3+}在pH＝1的水中，可水解成$FeOH^{2+}$、$Fe(OH)_2^+$，高浓度下可聚合成$Fe_2(OH)_2^{4+}$。Fe^{2+}在pH＝4的水中，开始水解生成$FeOH^+$，在pH≥14时则形成$Fe(OH)_4^{2-}$。它们的部分反应式如下：

表 2.10 某些地下水中铝的含量

组分	1号	2号	3号	4号
SiO_2	98	12	11.7	8.4
Al	28	1.2	1.5	0.09
Fe	0.88	2.9	0.8	
Mn	9.6			
Ca^{2+}	424	2.7	51.2	63.8
Mg^{2+}	194	2.0	8.1	10.2
Na^+	416	35	28	2.1
K^+	11	1.7	12	0.4
HCO_3^-	0	100	220.7	237.8
SO_4^{2-}	2420	5.6	28.9	6.1
Cl^-	380	2.0	26.7	1.1
F^-	1.8	0.1	0.27	
NO_3^-	3.1	0.6		
TDS	3986	116	279	210
pH	4.0	7.4	6.7	7.8

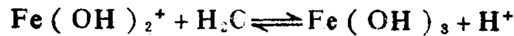
注：(1)除pH值外，其余组分含量单位为mg/L；(2)1号，美国一供水井[12]；(3)2号，美国一供水井[12]；(4)3号，下扬子地台，河湾泉；(5)4号，下扬子地台，马田街泉。



$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$$



$$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$$



$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^+$$



$$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$$

所以，天然水中铁可以有许多形式，如Fe^{3+}、Fe^{2+}、$Fe(OH)^{2+}$、$Fe(OH)_2^+$、$Fe(OH)_3^0$、$Fe(OH)_2^0$、$HFeO_2^-$、$FeCO_3^0$、FeS_2^0、FeS^0、$FeSO_4^0$、$Fe_2(OH)_2^{4+}$。

此外，从$Fe\text{-}H_2O\text{-}CO_2$系统稳定场内可见，在氧化带内，$Fe^{3+}$的活度没有达到$Fe(OH)_3$的溶度积时，铁的可能最大稳定形式是$Fe(OH)_3^0$，在pH<5时，$Fe(OH)^{2+}$及$Fe(OH)_2^+$占优势。在还原环境内，pH<8时，只有$Fe^{2+}$存在；pH>8时才会出现$FeCO_3$沉淀，之后是$Fe(OH)_2^0$占优势。而一般地下水中$Fe(OH)_4^-$及$HFeO_3^-$是不存在的。

在硫化矿床氧化带的强酸性水中（pH<4）Fe^{3+}浓度可大大增高。例如湖南某多金属矿床地下水中铁及其它多金属元素含量见表2.11。

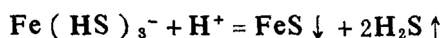
墨西哥北部桑德凡尔的硫磺泉水的pH = 1.9，含SiO_2 213mg/L，Al 56mg/L，Fe 33mg/L，Mn 3.3mg/L，水温65.6℃，有H_2S及CO_2气体。

$Fe(OH)_3$胶体及铁的有机化合物的存在，往往使地下水中Fe^{3+}形成过饱和状态。

表 2.11　湖南某多金属矿床地下水中铁含量(mg/L)

成分 \ 含量 \ 点号	11	22	57	58	5
Na^+	3.34	35.72	8.53	9.61	
Ca^{2+}	5.11	3.07	114.71	23.37	
Mg^{2-}	0	11.78	1.93	1.93	
Fe	0.1	6.95	0.02	0.015	$Fe^{2+}>100$
Cl^-	2.86	4.26	9.22	5.82	
SO_4^{2-}	—	144.0	177.9	18.29	1000
HCO_3^-	19.95	—	139.7	73.16	
矿化度	31.36	205.78	452.01	132.20	594.1
pH值	7.6	3.5	6.9	6.5	3.1
Cu(μg/L)	4	20	4	3	100
Zn(μg/L)	54	1250	950	60	45000
Pb(μg/L)	42			57	
As(μg/L)					300
重金属总量(μg/L)		7730	1446		90000

地壳深处含氢硫化物的碱性水中含很高的Fe^{2+}，当这种水由深部往上运动时，pH值降低，这时发生反应：



$$Fe(HS)_3^- + H^+ = FeS\downarrow + 2H_2S\uparrow$$

形成黄铁矿沉淀。

我国东部某些地区的冲积层地下水中，富含铁、锰、砷，其含量常超过饮用水标准，影响供水水质。

宁波盆地的淡地下水中，铁的一般含量在2mg/L以上，最大可达100mg/L。锰含量也≥1.0mg/L。在宁波盆地西部咸水体中，铁含量可达26—85mg/L，以Fe^{2+}为主。

钱塘江口浅层地下水中铁含量为0.573—6.25mg/L，最高值为5.5—16.5mg/L。锰含量为0.38—0.88mg/L，最高值达1.475mg/L。而当地地下水中铁的背景值为0.270mg/L，锰含量为0.312mg/L。附近山区地下水中铁含量为0.065mg/L，锰含量为0.049mg/L。

长江中下游北岸某供水井中铁含量为6.72mg/L、锰含量为0.853mg/L、砷含量为0.186mg/L，均超过饮用水标准。

（四）锰

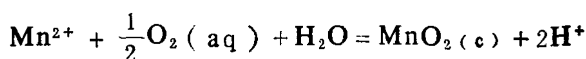
在自然界中，锰可以呈分散状态或形成有用矿物。含锰矿物有蔷薇辉石（$MnSiO_3$）、锰橄榄石（Mn_2SiO_4）、菱锰矿（$MnCO_3$）、软锰矿（MnO_2）、黑锰矿（Mn_3O_4）、硫锰矿（MnS）、方锰矿（MnO）及氢氧化物沉淀$Mn(OH)_3$，$Mn(OH)_2$等。

锰的氧化态很多，有2、3、4、6、7价。主要氧化态为Mn^{2+}。二价锰的特性与Fe^{2+}近

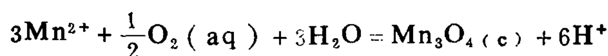
似。锰在自然界中的性状受Eh-pH控制。在天然水稳定场系统简单水溶液中，锰的存在形式有：Mn^{2+}、MnO_2、MnOOH、Mn_3O_4、$MnCO_3$、$Mn(OH)_2$、$Mn(OH)_3^-$、MnS。

在简单的水溶液中，Mn^{2+}在pH＝8时开始水解並形成$MnOH^+$，高浓度时聚合成Mn_2OH^{3+}、$Mn_2(OH)_3^+$。Mn^{3+}不稳定但可形成某些络合物。当pH大于13.5时，Mn^{4+}可以MnO_4^{2-}形式存在，而在酸性介质中呈其它价态。七价锰MnO_4^-在各种pH值的溶液中均十分稳定，但在强酸中易分解。

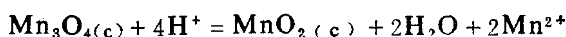
二价锰在氧化条件的水中可形成软锰矿（MnO_2）及黑锰矿（Mn_3O_4）。黑锰矿在酸性条件可形成Mn^{2+}及MnO_2。反应式如下：



$$Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2(aq) + H_2O = MnO_{2(c)} + 2H^+$$



$$3Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2(aq) + 3H_2O = Mn_3O_{4(c)} + 6H^+$$



$$Mn_3O_{4(c)} + 4H^+ = MnO_{2(c)} + 2H_2O + 2Mn^{2+}$$

有关地下水中锰的含量如前所述，它们的较高含量是在酸性水中，它们可以在不同pH值、不同矿化度、不同的水化学类型中出现。可参看一些统计数据（见表2.1 ）。

表 2.12 地下水中有关锰铁铝含量的统计表

含量 成分 / 序号	pH值	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Al mg/L)	矿化度 (mg/L)	水化学类型
1	4.0	9.6	0.88	2.8	3990	SO_4Cl—Ca Na Mg
2	3.8	2.5	0.1	3.5	256	SO_4—Ca Mg Na
3	6.9	0.22	2.7	0.2	137	HCO_3—Ca
4	7.0	1.3	0.04	0.1	314	SO_4HCO_3Cl—Ca Mg Na
5	8.1	0.44	0.08		201	$ClHCO_3$－Na Mg
6	7.7	1.24	0.014	0.8	709.2	H—Na Ca Mg
7	7.9	0.06	0.03		34.2	SO_4HCO_3—Ca Na
8	8.3	0.04			427	HCO_3—Ca
9	8.4	1.30	0.01		361	HCO_3—Ca
10	7.5	0.19	0.9	0.4	203	HCO_3—Na

二、宏量元素

（一）钙、镁、钠、钾

这些元素广泛分布于地壳中，主要存在于硅酸盐、碳酸盐及易溶盐类地层（见表2.13）。

这些岩石矿物溶解于水中的量取决于其溶解度及水解作用程度。

Ca^{2+}、Mg^{2+}在水中行为受CO_2影响极大，碳酸平衡控制了它们的溶解、沉淀或过饱和状态。它们在水中的简单络合离子形式为：Ca^{2+}、$CaHCO_3^+$、$CaSO_4^0$、$CaCO_3^0$、$CaCl^+$、$CaOH^+$、Mg^{2+}、$MgOH^+$、$MgSO_4^0$、$MgCO_3^0$、MgF^+、$MgHCO_3^+$、$MgCl^+$、$MgCl_2^0$。

表 2.13 含钙、镁、钠、钾的各种岩石矿物

岩类	钙	镁	钠	钾
硅酸盐及铝硅酸盐类	透辉石$CaMg(SiO_3)_2$ 镁黄长石$Ca_3MgSi_2O_7$ 镁碱钙石$Ca_3Mg(SiO_4)_2$ 钙长石$CaAl_2Si_2O_8$ 钙铝辉石$CaAl_2SiO_6$ 硅灰石$CaSiO_3$ 硝石$CaTiSiO_5$ 斜碱钙石β-Ca_2SiO_4 钙橄榄石γ-Ca_2SiO_4	透辉石$CaMg(SiO_3)_2$ 镁黄长石$Ca_3MgSi_2O_7$ 镁碱钙石$Ca_3Mg(SiO_4)_2$ 尖晶石$MgAl_2O_4$ 镁橄榄石$MgSiO_4$	硬玉$NaAl(SiO_3)_2$ 低温钠长石$NaAlSi_3O_8$ 高温长石$NaAlSi_3O_8$ 霞石$NaAlSiO_4$ 方沸石$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	明矾石$K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ 微科长石$KAlSi_3O_8$ 高温透长石$KAlSi_3O_8$ 水长石$KAlSi_4O_8$ 钾霞石$KAlSiO_4$ 白榴石$KAlSi_2O_6$ 白云母$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ 氟金云母$KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$
碳酸盐类	白云石$CaMg(CO_3)_2$ 碳酸钙镁矿$CaMg_3(CO_3)_4$ 方解石$CaCO_3$ 文石$CaCO_3$ 碳酸钙钡矿$CaBa(CO_3)_2$ 斜钡钙矿$CaBa(CO_3)_2$	白云石$CaMg(CO_3)_2$ 碳酸钙镁矿$CaMg_3(CO_3)_4$ 菱镁矿$MgCO_3$	天然碱$Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$	
其它	硬石膏$CaSO_4$ 石膏$CaSO_4 \cdot 5H_2O$ 羟钙石$Ca(OH)_2$ 萤石CaF_2 陨硫钙石CaS 白磷钙矿$Ca_3(PO_4)_2$ 羟磷灰石$Ca_5(PO_4)_3(OH)$ 氟磷灰石$Ca_5(PO_4)_3F$ 白钨矿$CaWO_4$	泻利盐$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 氯化镁$MgCl_2$ 方镁石MgO 水镁石$Mg(OH)_2$ 铁镁矿$MgFe_2O_4$ 镁钛矿$MgTiO_3$	石盐$NaCl$ 钠硝石$NaNO_3$ 无水芒硝Na_2SO_4 芒硝$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	钾盐KCl 钾芒硝K_2SO_4

以含钙为主的天然水的矿化度一般小于1g/L。Ca^{2+}积极参与生物地球化学作用，含钙的有机质可很快转化为矿物质而存在于土壤中。镁盐在水中的溶解度比钙盐大，但Mg^{2+}易被植物吸收，故在天然水中的含量小于Ca^{2+}。在矿化水中Mg^{2+}可高达几g/L到kg/L。

钠、钾在水中含量主要受溶解度控制。它们的离子电位低，在水中大多呈水合离子形式。在简单水溶液中有下列络合离子形式：Na^+，$NaSO_4^-$，$NaCl^0$，$Na_2CO_3^0$，$NaHCO_3^0$，$NaOH^0$，$NaCO_3^-$，K^+，KCl^0，KOH^0，KSO_4^-。

Na^+及Cl^-为高矿化水中的主要成分，钠在地壳中占2.36%，而在海水中，Na^+占总含盐量30%左右；钾在地壳中含量与钠类似，为2.09%，但在天然水中$K^+ \ll Na^+$，只有Na^+含量的4%—10%，这是因为K^+为营养元素易被植物吸收，但K^+在海水中含量增高，可达390mg/L。

（二）碳、硫

由于碳和硫的离子电位高，在水中易形成酸性络阴离子及络阴离子。

碳主要来源于石灰岩、白云岩、泥灰岩等，其溶解度小，故在水中绝对含量低，但含量的变化范围小。

碳是地下水中主要化学成分，受pH值影响很大。



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

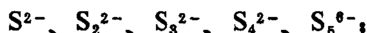
在天然水中，当pH＜5时，碳主要以H_2CO_3型式出现；当pH＝5—8时，主要以HCO_3^-型式出现；当pH＞8时，则主要以CO_3^{2-}型式出现。

地下水中溶解的CO_2气体，在水文地球化学环境中起重要作用，它控制了水的酸碱性，直接影响水中许多化学平衡，CO_2-碳酸盐体系在研究大气圈、水圈、岩石圈的演变史上有特别重要的意义。

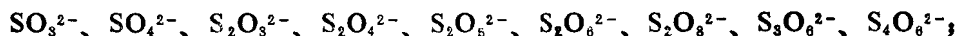
自然界中也广泛存在着有机碳成分，它们积极参与生物地球化学作用及碳的循环。

SO_4^{2-}是天然水中重要成分之一，它广泛分布于地表水、浅层地下水及承压水中。它来源于石膏等硫酸盐的溶解、硫化矿床氧化带氧化产物的溶解及地热温泉水中。

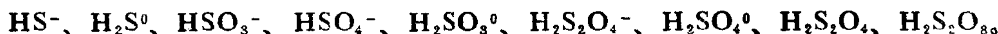
硫在水中有较多价态（－2、＋4、＋6），形式多样。如：



S^{2-}、S_2^{2-}、S_3^{2-}、S_4^{2-}、S_5^{6-}；



SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、$S_2O_4^{2-}$、$S_2O_5^{2-}$、$S_2O_6^{2-}$、$S_2O_8^{2-}$、$S_3O_6^{2-}$、$S_4O_6^{2-}$；

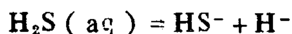


HS^-、H_2S^0、HSO_3^-、HSO_4^-、$H_2SO_3^0$、$H_2S_2O_4^-$、$H_2SO_4^0$、$H_2S_2O_4$、$H_2S_2O_8$。

硫在水中的行为受Eh-pH平衡控制。在天然水稳定场内，主要是两个体系起作用，即$H_2S \rightarrow SO_4^{2-}$及$HS^- \rightarrow SO_4^{2-}$，可写出各种硫的平衡方程式：

假定$\Sigma S = 10^{-3}$mol，并据ΔG_f的热力学数据，求得下列反应式的G_r，再据有关公式算得$\lg K$

1．H_2S/HS^-

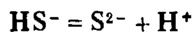


$$H_2S(aq) = HS^- + H^-$$

$$\lg K = \lg\frac{[HS^-]}{[H_2S]} - pH \qquad \lg K = -6.99$$

设$[HS^-]/[H_2S] = 1$　　　pH＝7

2．HS^-/S^{2-}



$$HS^- = S^{2-} + H^+$$

$$\lg K = \lg\frac{[S^{2-}]}{[HS^-]} - pH \qquad \lg K = 12.91$$

设$[S^{2-}]/[HS^-] = 1$　　　pH＝12.91

3．HSO_4^-/SO_4^{2-}

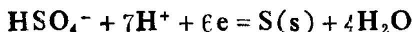


$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$$

$$\lg K = \lg\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} - pH \qquad \lg K = -1.995$$

设$\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1$　　　pH＝1.995

4．$HSO_4^-/S(s)$



$$HSO_4^- + 7H^+ + 6e = S(s) + 4H_2O$$

$$\lg K = 7pH + 6pE - \lg[HSO_4^-] \qquad \lg K = 33.74 \quad [HSO_4^-] = 10^{-3}mol/L$$

$$pE = 5.12 - 7/6pH$$

或$Eh = 0.30 - 0.069pH$

5. $SO_4^{2-}/S(s)$



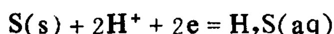
$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e = S(s) + 4H_2O$$

$$\lg K = 8pH + 6pE - \lg[SO_4^{2-}] \qquad \lg K = 35.74 \quad [SO_4^{2-}] = 10^{-3}mol/L$$

$$pE = 5.45 - \frac{4}{3}pH$$

或 $Eh = 0.32 - 0.0789pH$

6. $S/H_2S(aq)$



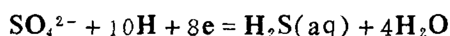
$$S(s) + 2H^+ + 2e = H_2S(aq)$$

$$\lg K = \lg[H_2S] + 2pH + 2pE \qquad \lg K = 4.88 \quad [H_2S] = 10^{-3}mol/L$$

$$pE = 3.94 - pH$$

或 $Eh = 0.233 - 0.059pH$

7. $SO_4^{2}/H_2S(aq)$



$$SO_4^{2-} + 10H + 8e = H_2S(aq) + 4H_2O$$

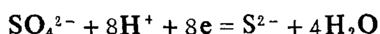
$$\lg K = \lg\frac{[H_2S]}{[SO_4^{2-}]} + 10pH + 8pE \qquad \lg K = 40.61$$

设 $[H_2S]/[SO_4^{2-}] = 1$

$$pE = 5.076 - 1.25pH$$

$$Eh = 0.30 - 0.0740pH$$

8. SO_4^{2-}/S^{2-}



$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e = S^{2-} + 4H_2O$$

$$\lg K = \frac{[S^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} + 8pH + 8pE \qquad \lg K = 20.72$$

设 $[S^-]/[SO_4^{2-}] = 1$

$$pE = 2.59 - pH$$

$$Eh = 0.153 - 0.0592pH$$

9. SO_4^{2-}/HS^-



$$SO_4^{2-} + 9H + 8e = HS^- + 4H_2O$$

$$\lg K = \lg\frac{[HS^-]}{[SO_4^{2-}]} + 9pH + 8pE \qquad \lg K = 33.63$$

设 $[HS^-]/[SO_4^{2-}] = 1$

$$pE = 4.20 - 1.125pH$$

$$Eh = 0.24 - 0.0666pH$$

根据上述平衡方程式，可以绘制硫体系的pH–Eh图（图2.5）。

由图2.5可知，硫的氧化态主要是SO_4^{2-}及HSO_4^-，天然水中硫的主要类型是SO_4^{2-}，酸性条件下才出现HSO_4^-，在还原环境下出现H_2S，在还原的碱性环境下才可出现HS^-。

腐植质土壤及富含有机质的油田水，由于脱硫作用，几乎可不含或含少量SO_4^{2-}。



$$C_6H_{12}O_6 + 3Na_2SO_4 \rightarrow 3CO_2\uparrow + 3Na_2CO_3 + 3H_2S\uparrow + 3H_2O + \text{热能}$$

当水中Ca^{2+}含量高时，由于易生成$CaSO_4$沉淀，也可使水中SO_4^{2-}含量减少。

（三）氯

主要来源于岩盐的溶解（$NaCl$、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$Ca_5(PO_4)_3Cl$、$3NaAlSiO_4\cdot NaCl$），

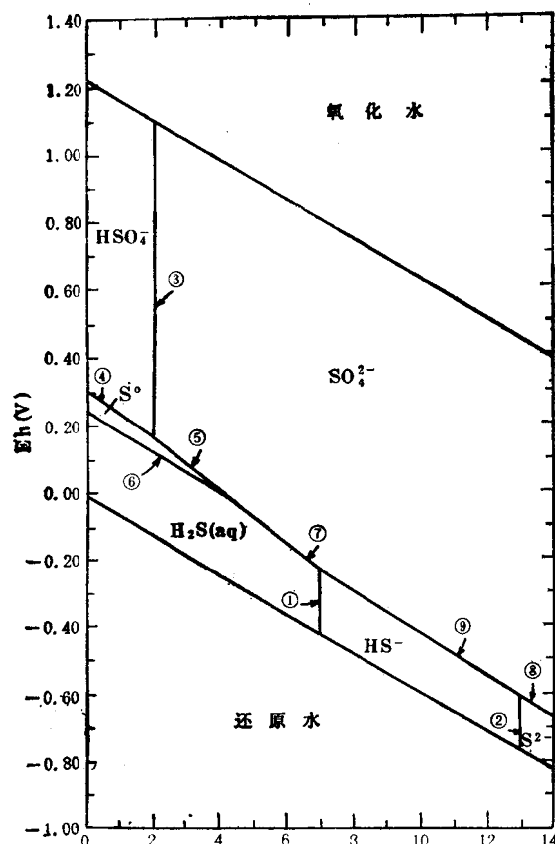


图 2.5 硫体系的Eh-pH图（总S = 10^{-3}mol）

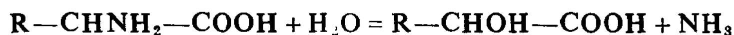
它们有很高的溶解度，常常是矿化度高的氯化物水或硫酸盐水中的主要成分。Cl^-在水中含量与矿化度增长一致。

地下水中氯主要以Cl^-形式出现。据戈莱娃、Г.А.（1977）资料，在还原环境的高矿化氯化物卤水中，Cl^-可与重金属元素形成络合物，$CuCl^+$，$CuCl_2^0$，$CdCl_2^0$，$ZnCl_2^0$，$ZnCl_4^{2-}$等。在微酸性、低硫、高氯化物卤水中以氯化物络合物形式可以转移较多的Pb和Zn。

三、营养元素

（一）氮

地下水中可以含有较多的NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-，它们的形成与含蛋白质的有机物生物分解有关。蛋白质分解最终产物是氨基酸，同时放出氨气。



$$R—CHNH_2—COOH + H_2O = R—CHOH—COOH + NH_3$$

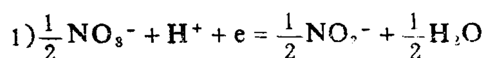
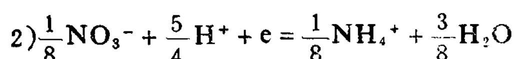
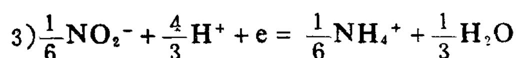
NH_3溶于水中形成NH_4^+，並氧化形成NO_2^-及NO_3^-。

在自然界中，地下水中蛋白质的出现往往是人为污染的结果。所以NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-的伴生可以作为污染的指标，在未污染的天然水中，NO_3^-一般都小于30mg/L，但在受污染的地下水中，其含量从几十mg/L到几千mg/L。我国的陕西、河南一些“肥水”NO_3^-可达4000mg/L以上。

地下水中除NO_3^-、NO_2^-、NH_4^+外，还有以NH_3、N_2、N_2O等溶解气体形式存在于

水中。NH_4^+的含量一般小于1.0mg/L，而在油田水中可大于100mg/L，在一些肥水，河口三角洲地区地下水中NH_4^+可达300mg/L。地下水中NO_2^-含量甚微，一般都小于0.01mg/L。有机氮含量均小于1mg/L。

地下水中NO_3^-、NO_2^-及NH_4^+之间可以互相转换，且受Eh-pH条件控制。它们的转换方程为：

半反应式	pE-pH平衡式
 1) $\frac{1}{2}NO_3^- + H^+ + e = \frac{1}{2}NO_2^- + \frac{1}{2}H_2O$	$pE = 59.79 - pH - 0.5\lg\frac{[NO_2^-]}{[NO_3^-]}$
 2) $\frac{1}{8}NO_3^- + \frac{5}{4}H^+ + e = \frac{1}{8}NH_4^+ + \frac{3}{8}H_2O$	$pE = 62.29 - 1.25pH - 0.125\lg\frac{[NH_4^+]}{[NO_3^-]}$
 3) $\frac{1}{6}NO_2^- + \frac{4}{3}H^+ + e = \frac{1}{6}NH_4^+ + \frac{1}{3}H_2O$	$pE = 63.12 - 1.33pH - 0.167\lg\frac{[NH_4^+]}{[NO_2^-]}$
 4) $NH_3 + H^+ = NH_4^+$	$pH = 38.71 - \lg\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$

据上述平衡式绘出其天然水稳定场中的优势场图（见图2.6）。

从NH_4^+—NO_3^-之间转换方程可以分析，当pH = 7，$NH_4^+ + NO_3^-$浓度为10^{-3}mol/L时，pE>53.54，NO_3^-占优势，pE<53.54，则NH_4^+占优势。

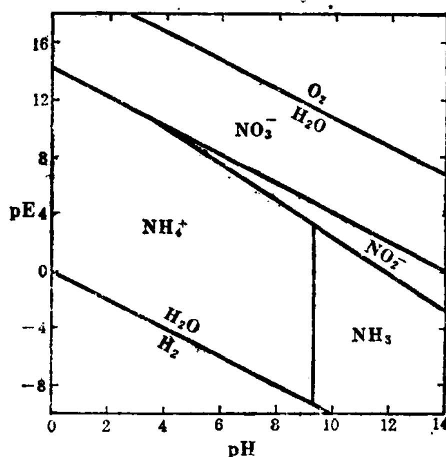


图 2.6　地下水中氮组分的优势场

（25°C，10^5Pa）

当NO_3^-、HS^-、CH_2O共存一个体系时，相互间能量差别愈大，其氧化能力愈强。NO_3^-首先去氧化有机质，只有当有机质被完全氧化后才会去氧化HS^-。

按照上述原则，当氧化环境的水进入富有机质的还原性地层时，水中氧化组分被还原的次序是O_2> NO_3^-> Fe^{3+}>SO_4^{2-}>CO_2。从还原环境进入氧化环境的水，水中还原组分被氧化的次序为CH_2O>HS^-及H_2S>Fe^{2+}>$FeCO_3$>NH_4^+。

所以当水中还存在较多CH_2O时，该水中有可能同时存在Fe^{2+}及NH_4^+等组分。当水中SO_4^{2-} = 0或很少时，说明脱硫还原作用强烈，此时水中溶解氧、NO_3^-、Fe^{3+}则已大部被还原。

（二）磷

磷在地壳中平均浓度为0.1%，占第十位。磷是所有生命系统中不可缺少而又不可取代的元素。地下水中无机磷主要来源于含磷矿物的风化。

陨石含磷100Gt，海洋中磷酸盐结核300Gt。磷和钙形成的矿物有磷酸二氢钙$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$，磷酸氢钙$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$，磷酸钙$Ca_3(PO_4)_2$，羟基磷灰石$Ca_5(PO_4)_3OH$，氟磷灰石$Ca_5(PO_4)_3F$。全世界已发现固体磷酸盐中95%是氟磷灰石。上述矿物的溶解度都很低。但是，土壤中的动物、真菌，微生物作用是使不溶性磷酸盐进入循环的关键。植物根系在硬的帮助下也可以吸收磷酸盐使之进入循环。

地下水中，磷的存在形式有四种，即H_3PO_4（aq）、$H_2PO_4^-$、HPO_4^{2-}和PO_4^{3-}。水中磷的存在形式严格地受pH的控制，在强酸性水（pH<4）中，才出现H_3PO_4（aq），在强碱性水（pH>10）中，才出现PO_4^{3-}，当pH值为7.21时，$H_2PO_4^-$和HPO_4^{2-}各占一半。所以说，地下水中以$H_2PO_4^-$和HPO_4^{2-}两种形式为主。水中的磷的溶解度主要受共沉淀、铁锰氢氧化物及生物体摄取的控制，所以水中浓度低，一般为0.1—0.01mg/L。

全世界河流每年输送约17Mt磷酸盐进入海洋，其中一半来源于自然过程，一半是人为活动造成的。其中3Mt为可溶性磷酸盐型式，其余14Mt为磷酸盐与沉积颗粒物的混合物。

通过用$^{32}PO_4^{3-}$加入水体的实验表明，生物对它吸收十分迅速，一分钟内50%的磷酸盐被细菌及水藻吸收，三分钟内80%的磷酸盐被吸收，而每天有1%—2%的磷酸盐从水相进入沉积相。水藻同陆地植物一样可以吸收比它们实际需要量多的磷酸盐。藻类不但可迅速吸收也可迅速释放，在藻类死亡的数小时内，磷酸盐重新释放到水中，一天之内，细胞内90%的磷酸盐可被释放出来，可以是有机的和无机的磷酸盐。沉积层表面的磷酸盐也可以各种方式返回水中。

上面阐述了一些元素的水文地球化学特性，这些元素在地下水中是主要的或重要的成分。除此以外，地下水中还有许多次要的或微量的元素，诸如F、Br、I、Li、Rb、Ce、As、Cu、Pb、Zn、Cd、Hg、Cr、Sr等，其中像F、As、Cr、Pb、Cd、Hg等属于地下水污染的重要组分，它们的水文地球化学特性将在后面的章节中详细论述。其余元素的水文地球化学特性本书不再详细论述，读者可参阅有关文献。

第四节　天然水化学成分的综合指标

在水样分析中，除了测定单个组分的含量外，往往还要测定一些综合指标，或者根据单项的水分析结果求得某些综合指标的计算值。这些综合指标主要是总溶解固体（矿化度）、含盐量、酸度、碱度、硬度、化学需氧量、生化需氧量、钠吸附比等。这些指标不仅可反映水某些方面的性质，而且在研究水文地球化学问题时，它们也是有用的指标。

一、第一组指标

这组指标有：总溶解固体、含盐量、硬度及钠吸附比。这组指标主要是体现水的质量的指标。

（一）总溶解固体

总溶解固体是指水中溶解组分的总量，它包括溶于水中的离子、分子及络合物，但不包括悬浮物和溶解气体。它通常以105—110℃下，水蒸干后留下的干涸残余物的重量来表示，其单位为mg/L或g/L，常记为“*TDS*”，这是英文缩写。由于这种测定方法比较麻烦，所以分析结果中的“*TDS*”常常是计算值。其计算方法是：溶解组分（溶解气体除外）总和减去1/2的HCO_3^-，因为水样蒸干过程中，约有一半（0.49）的HCO_3^-变成CO_2气体跑掉，其反应如下：$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2\uparrow$。除$HCO_3^-$外，硝酸、硼酸、有机物等也可能损失一部分，当pH低时，其损失量更大一些；与此相反，可能有结晶水(如石膏，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）和部分的吸着水留在干涸残余物里。因此，常常出现*TDS*的实测值和计算值的微小差别。此外，国内外的水样蒸干温度有时也不一致，这样也会引起结果的偏差。

矿化度是我国学者过去常用的术语，其含义与总溶解固体相同。矿化度来源于前苏联，其他国家的文献几乎没有出现过，近些年来我国供水、环境等一些部门也已改用总溶解固体一词，如我国饮用水水质标准。

（二）含盐量

含盐量是指水样各组分的总量，其单位以mg/L或g/L表示。这个指标是计算值，它与总溶解固体的差别在于无需减去1/2HCO_3。它常用于灌溉水质的评价，以及计算河流向海洋传输风化产物的参数。在海洋的研究中，常用含盐度代替含盐量。含盐度的含义是海水中所有组分重量占水重量的千分数，以‰表示。

（三）硬度

硬度以水中Ca^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}等非碱土金属以外的金属离子的总和来量度。但是，除Ca^{2+}、Mg^{2+}外，其它金属离子在水中的含量一般都很微，因此，硬度一般以水中的钙和镁来量度，其计算方法是钙和镁的毫克当量总数乘50，以$CaCO_3$表示，其单位是mg/L。在世界各国，水中硬度有不同的表示方法；1德国度＝17.8mg/L（$CaCO_3$），1法国度＝10mg/L（$CaCO_3$），1英国度＝14.3mg/L（$CaCO_3$）。过去，我国一直沿用德国度表示水的硬度，由于德国度是非法定计量单位，近年来已改用mg/L（$CaCO_3$）作为硬度单位。

高硬度水与肥皂反应产生沉淀而影响洗涤效果，在锅炉和输水管道中产生水垢而影响其使用寿命。近20年来，人们还发现饮水硬度与心血管发病率有负相关的关系（后面章节中将详述），因此，硬度是一个很有用的水质指标。

硬度也称总硬度，它是碳酸盐硬度、非碳酸盐硬度的总和。碳酸盐硬度是指Ca^{2+}和Mg^{2+}与CO_3^{2-}和HCO_3^-结合的硬度，以Ca_3^{2-}和HCO_3^-毫克当量乘50算得，如所算得的数值大于总硬度，其差值称为负硬度。总硬度与非碳酸盐硬度的差值为非碳酸盐硬度。碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度也称暂时硬度和永久硬度，因为碳酸盐硬度是指与HCO_3^-和CO_3^{2-}结合的那部分Ca^{2+}和Mg^{2+}，水煮沸时成$CaCO_3$沉淀而被除去；而非碳酸盐硬度是指与Cl^-、SO_4^{2-}和NO_3^-结合的Ca^{2+}和Mg^{2+}，水煮沸后不能除去。

（四）钠吸附比

钠吸附比以符号“*SAR*”表示，其数值按下式计算：

$$SAR=\frac{Na^+}{\sqrt{(Ca^{2+}+Mg^{2+})/2}}$$

式中：*SAR*为无量纲，Na^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}分别为每升水中这些离子的毫克当量数。*SAR*是评价灌溉水水质的一个有用指标。用*SAR*值高的水灌溉会引起土壤板结。在研究水和土壤间的K和Na与Ca和Mg进行阳离子交换时，*SAR*也是一个有用的参数（在后面章节中有论述）。

二、第二组指标

这组指标有：化学需氧量、生化需氧量、总有机碳及氧化还原电位。它们是表征水体环境状态的指标。

（一）化学需氧量

化学需氧量是指化学氧化剂氧化水中有机物和还原无机物所消耗的氧量，以mg/L表示，以符号“*COD*”代表。$KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$和KIO_3是测定水中*COD*的三种氧化剂。

由于这三种氧化剂的氧化能力不同，所以其测定结果不同。$KMnO_4$的氧化能力低于KCr_2O_7，用$KMnO_4$测定*COD*时，一些有机物不能被完全氧化，因此用$KMnO_4$测得的*COD*值低于用KCr_2O_7测得的*COD*值。目前常用的氧化剂为KCr_2O_7。为了使分析结果有可比性，使用*COD*值时应了解其注明的分析方法。

（二）生化需氧量

生化需氧量是指微生物降解水中有机物过程中所消耗的氧量，以mg/L表示，以符号"*BOD*"代表。因为微生物降解有机物的速度和程度与温度和时间有关，要使水中有机物完全生物降解需要很长时间，为了使测定的*BOD*值有可比性，通常采用在20℃条件下，培养5天所测得*BOD*值，记为BOD_5。

由于BOD_5值不是降解水中全部有机物的耗氧量，特别是不易降解的木质素的耗氧量，所以*BOD*值通常小于*COD*值，有关实践经验表明，通常是$COD = 1.6—2.7BOD_5$。

（三）总有机碳

总有机碳是指水中各种形式有机碳的总量，以mg/L表示，以符号"*TOC*"代表。可通过测定高温燃烧所产生的CO_2测定*TOC*，也可通过仪器迅速测定*TOC*，但由于前种方法测定手续麻烦，又难以排除无机碳的干扰，后种方法所使用的仪器比较昂贵，所以水分析结果中的*TOC*数据甚少。

COD、*BOD*及*TOC*都是表征水体环境有机污染的水质指标，地表水的研究中常用，而地下水的研究中很少用，因为它们並不是地下水有机污染的敏感指标。

（四）氧化还原电位

氧化还原电位是表征水系统氧化还原状态的指标，一般以符号"Eh"代表，其单位为V或mV。如Eh值为正值，说明水系统处于比较氧化状态；如Eh为负值，说明水系统处于比较还原的状态。水系统体系的Eh值，取决于系统内氧化还原对的性质、氧化态和还原态组分的浓度、参加反应的电子数、温度及酸碱度等。一般用电极测定Eh值，但是，由于地下水系统的Eh必须在现场测定，这种测定是很困难的，所以在水分析资料中很少Eh值。

三、第三组指标

这组指标包括酸度和碱度。它们是表征水系统酸碱平衡特征的指标。

（一）碱度

碱度是表征水中和酸能力的指标。碱度主要决定于水中HCO_3^-、CO_3^{2-}的含量。当然，水中的硼酸、磷酸、硅酸及OH^-也具有中和酸的能力，它们也决定碱度的大小，但是，在一般地下水中，上述含量甚微。因此，一般地下水的碱度决定于水中HCO_3^-和CO_3^{2-}的含量，它可直接测定，也可通过计算求得。计算方法是HCO_3^-和CO_3^{2-}毫克当量/升的总和乘50，以$CaCO_3$表示，其单位是mg/L，称碳酸盐碱度。

（二）酸度

酸度是表征水中和强碱能力的指标。组成水中酸度的物质可归纳为三类：（1）强酸，如HCl、HNO_3、H_2SO_4等；（2）弱酸，如CO_2、H_2CO_3、HCO_3^-及各种有机酸等；（3）强酸弱碱盐，如$FeCl_3$、$Al_2(SO_4)_3$等。水中这些物质对强碱的总中和能力称为总酸度。总酸度与水中的氢离子浓度並不是一回事，pH值仅表示呈离子状态的H^+数量，而总酸度则表示中和过程中可以与强碱进行反应的全部H^+数量，其中包括原已电离的和将会电离的两

部分，已电离的H^+数量称为离子酸度，它与pH值是一致的。酸度以$CaCO_3$表示，单位是mg/L。

第五节 地下水化学成分的数据处理

我们在使用水分析结果时，首先应对分析数据的可靠性加以检查，然后对已有的数据进行分析整理，在此基础上，对一些水文地球化学问题作出合理的解释。这是水文地球化学问题研究中的一种有效方法，但这种方法往往被忽视。本节的目的在于提供一些这方面的技术方法和分析思路，使水分析资料在科学研究中起到真正的作用。应该说明的是，所提供的方法只不过是前人研究的一些经验，并不是一成不变的，读者应该参考本节所提供的方法和思路，在具体的研究中有所创造。

一、水分析数据可靠性审查

（一）阴阳离子平衡的检查

$$E=\frac{\sum m_c-\sum m_a}{\sum m_c+\sum m_a}\times 100$$

式中，E为相对误差（%）；m_c及m_a分别为阳离子及阴离子的毫克当量总数/升。如Na^+和K^+为实测值，E应小于±5%，如Na^++K^+为计算值，E应为零值或接近零值。这种检查方法与第一章所述的电中性检查的原理是一样的。

（二）分析结果中一些计算值的检查

1.总溶解固体

如果总溶解固体是计算值，应检查其数值是否减去$1/2HCO_3^-$。这是最常见的错误，因为许多分析单位的有关人员往往不知道应这样做。

2.Na^++K^+值

在简分析中，Na^++K^+值是计算值。其计算方法是，阴离子（毫克当量数总和）－（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）（毫克当量数总和）＝（Na^++K^+）（毫克当量数总和）；（Na^++K^+）（毫克当量数总和）×25＝（Na^++K^+）（mg/L）。这里要说一点的是，Na的原子量为23，K的原子量为39，一般的地下水中，K^+约为（Na^++K^+）的1/10，所以乘以25；国内外的一些水分析资料中，常常是乘以23（Na的原子量），严格来讲，这是不够严格的。检查Na^++K^+值时，应遵循上述方法。

3.硬度

总硬度也是计算值。其数值应按下列方法检查：（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）（毫克当量数总和）×50＝总硬度（$CaCO_3$），mg/L。

4.TDS实测值与TDS计算值之差

如果分析结果中有实测的TDS值，应求得TDS的计算值，以检查TDS实测值的可靠性。根据经验，两者的差值应符合下述要求：当$TDS<100$mg/L时，相对误差应<±10%；$TDS=100$—1000mg/L时，相对误差应<±7%；当$TDS>1000$mg/L时，相对误差应<±5%。

（三）碳酸平衡关系的检查

根据第一章所述的碳酸平衡理论，当$pH<8.34$时，分析结果中不应出现CO_3^{2-}，因为

在这样的pH值条件下，测定CO_3^{2-}的常规方法不能检出微量的CO_3^{2-}；同理，当pH>8.4时，水分析结果不应出现H_2CO_3。如果水分析结果不符合上述情况，说明pH或CO_3^{2-}和H_2CO_3的测定有问题。

（四）其它检查方法

1.在一般的地下水中，Na^+总是大于K^+，如果出现反常的情况，分析结果值得怀疑。

2.地下水中Na^+或$Na^+ + K^+$一般都不会出现零值，如出现此情况，可认为是分析的错误。

3.大量的统计资料表明，电导与总溶解固体有较好的相关性。据文献[12]报道，对于一般的地下水来说，TDS和电导有如下关系：（1）TDS（mg/L）=K×电导（mS），K=0.55—0.75。当水中阴离子以HCO_3^-和Cl^-占优势时，K接近于0.55；当SO_4^{2-}浓度较高时，K接近于0.75。（2）电导（mS）=100×（阴离子或阳离子毫克当量总数/升）。上述两种关系式只能粗略地检查分析结果的准确性，但后一种关系式较前一种更稳定些。对于TDS>50000mg/L和TDS很低的水来说，TDS和电导的相关性差。对于源于同一含水系统的一系列水样来说，TDS和电导的关系可以很好地建立起来，利用这种关系能比较有效地对分析结果的准确性进行检查。

二、比例系数分析法的应用

在水的化学成分中，各种组分之间的含量比例系数常常被用来研究某些水文地球化学问题，因为不同成因或不同条件下形成的地下水，某些比例系数在数值上有比较明显的差异，因此可以利用这类系数判断地下水的成因。

比例系数可能是两个组分之间的比值，也可能是一个组分与几个组分之间的比值等等，视具体情况而定。比例系数的计算方法也有多种，例如钠/氯比例，可以是mg/L之间的比值，记为Na/Cl；也可以meq/L之间的比值，记为γ_{Na}/γ_{Cl}。

比例系数可用来判断地下水的成因和地下水化学成分的来源或形成过程，或者用比例系数进行地下水化学类型的分类。

（一）判断地下水成因的比例系数

Cl/Br、Br/I、Ca/Sr和γ_{Na}/γ_{Cl}属于这种类型的系数。

1.Cl/Br系数

氯与溴都是卤族元素，物理性质很相近，它们在海水中同时存在，而在一般的淡水水体中，Br的含量很微，所以Cl/Br系数是海水的特征系数。在大洋水中，Cl/Br约为300（局部海水例外）；如果是残余海水，由于浓缩而产生NaCl沉淀，溴化物的溶解度比NaCl大，所以残余海水中Br相对浓集，Cl/Br<300；如果是贫溴的含岩盐地层的溶滤水，则Cl/Br>300。

Cl/Br系数不仅常用于判断深层水（卤水、盐水）的成因，而且可根据Cl/Br系数判断海水入侵淡水含水层的范围和程度。

2.Br/I系数

Br和I同属卤族元素，但它们的地球化学行为不同，I很容易为生物体所摄取。正常海洋水的Br/I系数约为1300。由于I在海生生物体中浓集，所以含有大量有机残骸的海相淤泥沉积水中含I大量增加，Br/I大大低于正常海洋水。分析深层地下水的Br/I系数，常常可以判断该水是否是海相沉积水，或者其组成含有海相沉积水。

3. γ_{Na}/γ_{Cl}系数

标准海水的γ_{Na}/γ_{Cl}系数平均值为0.85。如果海相沉积水在地质历史过程中，海相沉积水中的Na^+与地层中的交换性钙离子产生阳离子交换，则Na^+含量下降，γ_{Na}/γ_{Cl}小于0.85。如果地下水主要是含岩盐地层溶滤而成，则γ_{Na}/γ_{Cl}应接近于1。

4. Ca/Sr系数

当海水浓缩产生盐类沉淀时，$SrSO_4$（天青石）的沉淀在$CaCO_3$之后，在$CaSO_4 \cdot 2H_2O$和$CaSO_4$之前。因此，碳酸盐沉积岩中的Sr并不富集，溶滤此类岩层的地下水的Ca/Sr系数也就较大，近200。但是，正常海洋水的Ca/Sr系数本来就比较高，盐类浓缩沉淀后就更高，所以，与海水有关的沉积水的Ca/Sr系数约33。

上述系数主要是用于判断深层地下水是否是海相沉积水或者有海相沉积水的组成。但是，我们不能孤立地单独地运用它们，否则会得出错误的结论。因为在漫长的地质历史中、地层沉积水经历了许多地质和地球化学作用，纯粹的沉积水很难存在。所以，正确使用上述系数的方法是：综合分析各种水化学指标，并且结合地质历史过程及地质、水文地质条件，进行综合的分析。

（二）判断地下水化学成分的形成及其来源的系数

这类系数目前尚无公认的准则和固定的概念，许多都是在分析具体区域的水化学资料时提出来的。比如γ_{Mg}/γ_{Ca}系数，有些人用它来判断地下水是来自灰岩或者是白云岩，如来自灰岩含水层，γ_{Mg}/γ_{Ca}应<1；如果来自白云岩含水层，γ_{Mg}/γ_{Ca}系数可能接近于1；有些人用它来判断海水入侵范围和程度。因为海水中Mg总比Ca大得多，其γ_{Mg}/γ_{Ca}约为5.5，一般地下淡水不可能达到如此高值，因此，在求得当地的地下淡水的γ_{Ca}/γ_{Mg}背景值后，就很容易用γ_{Ca}/γ_{Mg}系数来判断海水的入侵范围和程度。这种方法比用Cl/Br系数更方便，因为测定地下水中的Br很困难，常常没有Br的数据。

（三）利用比例系数进行水化学类型的划分

利用比例系数进行水化学类型的划分并不普遍。这里值得介绍的是著名学者苏林，他利用阴阳离子的毫克当量比例系数进行地下水化学类型分类，人们称这种方法为苏林分类。其分类方法如下：

1. 当$\gamma_{Na}/\gamma_{Cl}>1$时：

（1）$\frac{\gamma_{Na}-\gamma_{Cl}}{\gamma_{SO_4}}<1$　　　　属Na_2SO_4型水

在这种水中，Na^+除与Cl^-结合成NaCl外，还与SO_4^{2+}结合成Na_2SO_4，故构成Na_2SO型水。

（2）$\frac{\gamma_{Na}-\gamma_{Cl}}{\gamma_{SO_4}}>1$　　　　属$NaHCO_3$型水

在这种水中，Na^+除与Cl^-和SO_4^{2-}结合成NaCl和Na_2SO_4外，还与HCO_3^-结合成$NaHCO_3$，故构成$NaHCO_3$型水。

2. 当$\gamma_{Na}/\gamma_{Cl}<1$时

（1）$\frac{\gamma_{Cl}-\gamma_{Na}}{\gamma_{Mg}}<1$　　　　属$MgCl_2$型水

这种水中，Cl^-除与Na^+结合成NaCl外，还与Mg^{2+}结合成$MgCl_2$，故构造$MgCl_2$型

水。

（2）$\frac{\gamma_{Cl}-\gamma_{Na}}{\gamma_{Mg}}>1$　　　　属$CaCl_2$型水

这种水中，Cl^-除与Na^+和Mg^{2+}结合成NaCl和$MgCl_2$外，还与Ca^{2+}结合成$CaCl_2$，故构成$CaCl_2$型水。

苏林认为，上述以比例系数的分类，可以判明地下水的成因类型，但他这种观点目前许多学者在实践应用中提出了许多问题，不能单纯以这种分类去判明地下水的成因类型。不可否认的，他的分类曾广泛应用于油气田水化学研究，我国广大油气田的地下水多属$NaHCO_3$型及$CaCl_2$型，但内陆浅层地下水中，有时也出现$CaCl_2$型水。这些类型水的形成，仍然是一个复杂的有争论的问题。

总之，比例系数法还在不断地探讨。据文献报道[12]，斯科勒（Schoeller，1955）曾应用它研究与石油有关的水；怀特（White，1960）曾提出以百分比表示离子浓度比例系数，并认为这些系数代表不同来源水的化学特性，等等。

三、地下水化学成分的图示法

多年来，人们提出了许多水化学分析结果的图示方法。这种方法有助于对分析结果进行比较，并发现其异同点，更好地显示各种水的化学特性，同时能更直观地在文字或口头报告中说明问题。本书不准备全部介绍文献中曾出现的方法，而只对其中看来比较有用的方法进行简明的阐述。

（一）离子浓度图示法

1.圆形图示法

把圆形分为两半，一半表示阳离子，一半表示阴离子，其浓度单位为meq/L，某离子所占的扇形的大小，按该离子毫克当量占阴或阳离子毫克当量总数的比例而定。圆形的大小按阴阳离子总毫克当量数大小而定。详见图2.7。这种图示法可以用于表示一个水点的水化学资料，也可以在水化学平面图或剖面图上表示。

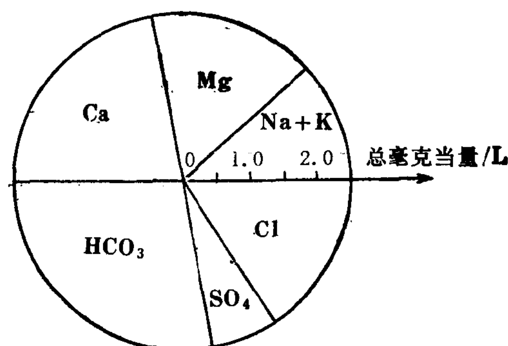


图 2.7　圆形图示法

2.柱形图示法

柱形图示法见图2.8。柱型分两半，一半为阴离子，一半为阳离子，以毫克当量/升或毫克当量百分数表示。柱子的高度与阳离子或阴离子的毫克当量总数/升成比例，各离子的

排列顺序如图2.8所示。通常是表示6种离子，如超过6种，可把性质相近的放在一起，如Na+K、Cl+NO_3等。这种图示可表示一组数据，其优点是简明清晰。

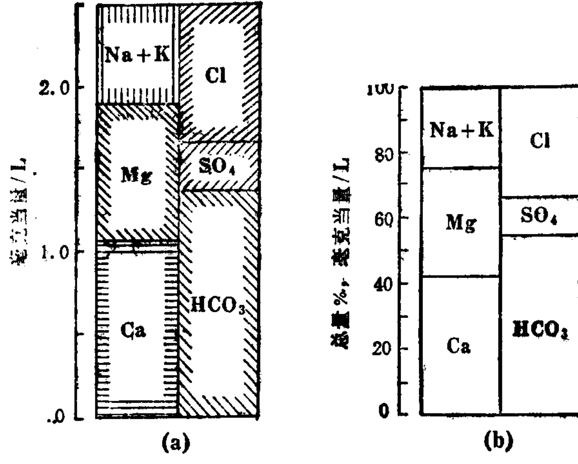


图 2.8 柱形图示法

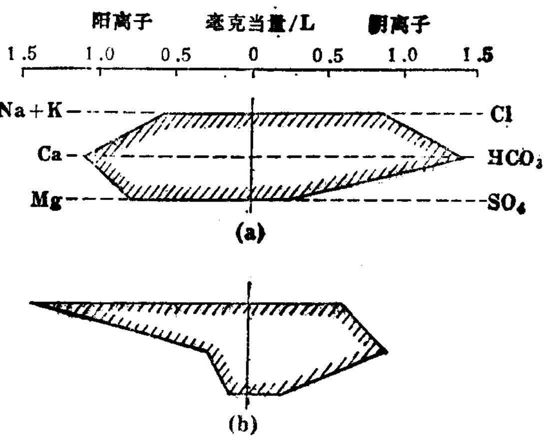


图 2.9 多边形图示法

3.多边形图示法

多边形图示法见图2.9。图中有一垂直轴，此轴的左右两侧分别表示阳离子和阴离子，其浓度为meq/L。与垂直轴垂直的有四条平行轴，顶轴有毫克当量/升的比例刻度。图中一般表示6种组分，如要表示更多的组分，可增加平行轴。在这种图示中，从上到下可以表示一组水样的资料。这种图示法经常用于油田水化学成分的研究，並取得较好的效果。

离子图示法的种类还很多，一般都是依据一定的研究目的而提出来的。

（二）三线图示法

早在20世纪初叶，就有人应用三线图示法。有多种大同小异的三线图示法，但目前应用最广的是1944年派帕（Piper，1944）提出的三线图示法，见图2.10。该图由一个等边的平行四边形及两个等边三角形组成。浓度单位为每升水的毫克当量百分数。构图时，首先依据阴阳离子各自的毫克当量百分数确定水点在两个三角形上的位置，然后通过该点作平行于刻度线的延伸线，两条延伸线在平行四边形的交点即为该水点在平行四边形的位置。三线图最大的优点是，能把大量的水分析资料点绘在图上，依据其分布情况，可以解释许多水文地球化学问题。

三线图示法是最有实用价值的一种图示法，许多研究论文都使用它。据文献报道[12]，派帕认为，应用三线图示法能判断某种水是否是另外两种水简单混合的结果，如果水样C是水样A和B简单混合的结果（混合时未发生任何反应），那么混合水C将落在三线图上A和B的连线上；怀特（White，1980）曾借助三线图研究内华达州某地区地下水化学成分与岩石组成的关系；布雷福德等（Bradford，et.al.,1978）曾使用三线图来说明加利福尼亚州Redwood国家公园地区森林砍伐及其它因素对河水化学成分的影响。

四、水质资料的数学处理

随着科学技术的不断发展，水质资料的数学处理已日益广泛使用。其处理方法基本上可分为数理统计及水质模型两大类。水质资料的数学处理是很有用的，通过水质资料的数学处理，往往能够更清楚地认识地下水化学成分的特性及其演化规律等问题。

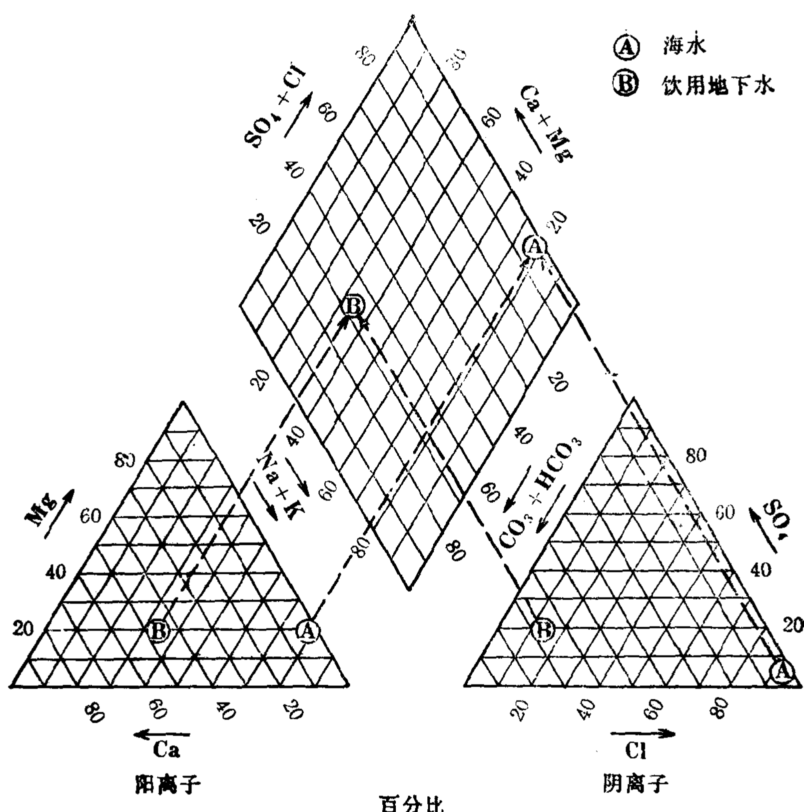


图 2.10 三线图示法[8]

（一）数理统计法

水质资料数理统计方面的分析方法主要有均值法、概率分布、相关分析、趋势分析等。均值法主要反应某一地质区域或某一时间段内地下水化学成分的概略面貌，均值在一定条件下是有用的。但是，当水化学成分的浓度随时间和空间的变化很大时，均值是不适用的，因为它往往掩盖了一些很重要的水化学成分特征，给人一个片面或错误的概念。

相关分析可用于溶质间的相关分析，或用于地下水溶质与某一环境因子（包括地质环境和其它环境）间的相关分析。这种分析可以是两个组分间的相关分析，也可以是一个组分与其它几个组分间的相关分析，例如，对地下水中Na^+和Cl^-进行相关分析，如其相关系数等于1或接近1，说明地下水中的Na^+和Cl^-与岩盐（NaCl）的溶解有关。这种分析也可用直角坐标图解法进行，即某一组分为横坐标，另一组分为纵坐标，这种图也称为散点图。如图中的点显出有较好的相关性，则可用数学方法求得相关系数，在图上绘出相关曲线。应注意的是，相关关系並不等于因果关系，要注意综合分析。

概率分布常用于区域性的水质数据分析，按其出现的概率分类常能发现有意义的规律。概率分布多用于对空间的分布，而不是对时间的分布，它常能反应出水质区域性的差异，比简单地求平均值有用得多。

除上述几种数理统计分析外，还有聚类分析、趋势分析等等。

（二）水质模型

70年代以来，在水质资料的数学处理方面，水质数学模型技术开始大量使用。例如，

质量传输模型，主要用于预测溶质浓度的时空变化；模糊数学模型，用于评价水质污染及水质好坏方面。在描述地下水化学演化规律方面的研究，主要采用化学模型。对于这些模型的详细讨论，本书不详述，因为它们已超出本书要求的范围。

思考题及习题

1.为什么说水是一种良好溶剂？

2.大气降水成分的特征有哪些？什么是酸雨，它是怎么形成的？它对环境有什么影响？

3.硅和铝在地壳中的丰度占第二、三位，但为什么它们在一般地下水中并不是主要组分？在什么条件下地下水中Si-Al浓度高？

4.有两种地下水，一为偏碱性（pH = 7.8），一为酸性（pH = 3.5），假定赋存此两种水的含水层条件相类似，请问，哪种水的Fe和Mn含量可能较高？

5.地下水中S的存在形式有HSO_4^-、SO_4^{2-}、HS^-和$H_2S(aq)$，请问在什么样的环境条件（Eh，pH）下，会出现上述形式的硫？

6.为什么Cl^-总是随*TDS*的增长而增加，而Ca^{2+}并没有这种性质？

7.A和B两个水样实测值如下：

组分		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
浓度	A	706	51	881	310	204	4
(mg/L)	B	5	10	983	7	212	0

请计算求得（Na^++K^+）、*TDS*、总硬度、暂时硬度、永久硬度、负硬度值，以mmol/L和mg/L表示。

8.请判别下列分析结果的可靠性，并说明原因。

组分	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	pH
A	50	6	60	18	71	96	183	6	8.5
B	10	20	70	13	36	48	214	4	8.8

注：除pH外，其余组分单位均为mg/L。

9.下表为两个水样的分析数据，请用三线图方法点绘在图上，并按苏林分类法分类。

组分	Na^++K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
A	171	119	16	15	42	817
B	26	60	12	100	47	64

注：组分浓度单位为mg/L。

参 考 文 献

[1] 汤鸿霄，1979，用水废水化学基础。中国建筑工业出版社。

[2] 沈照理主编，1986，水文地球化学基础，地质出版社。

[3] 彭近新、陈慧君，1988，水质富营养化与防治，中国环境科学出版社。

[4] 北京地质学院水文地质教研室，1962，专门水文地质学（下册），中国工业出版社。

〔5〕 彼列尔曼，A.И.，1975，后生地球化学，科学出版社。
〔6〕 郑宝山，1983，土壤的苏打盐渍化与地方性氟病，环境科学报，1983年第三期。
〔7〕 厦门大学海洋系海洋化学教研室译（R.A.霍恩著），1976，海洋化学——水的结构与水圈化学
〔8〕 吴静芳译（R.A.弗里泽、J.A. 彻里著），1987，地下水，地震出版社。
〔9〕 南京大学地质系，1979，地球化学，科学出版社。
〔10〕 Питьева, К.Е., Брусиловкий, С.В., Вострииова, Л.Ю., Yесалов, С.М., 1984, ПрактикУт по Гидрогеохитий. Издательство Московского Yииверет тета.
〔11〕 Stumm, W. and J.J. Morgan, 1970, Aquatic Chemistry. New York.
〔12〕 Hem, J.D. 1989. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (Third Edition). U.S. Goverment Printing Office, Washington.

第三章　地下水化学成分的形成与特征

第一节　地下水基本成因类型的概念

所谓地下水成因类型，目前，概念尚未统一，分类原则各异，名词术语较多。从地下水化学成分形成的基本作用出发，大多数水文地质学者认为有三种基本类型。

1.溶滤-渗入水

溶滤-渗入水为大气起源，其成分由水与岩石作用形成。进一步还可分出古代的和现代的；地表的和地下的等。

2.沉积-埋藏水

沉积-埋藏水埋藏于地质构造比较封闭的部分，其成分在一定程度上反映了形成沉积物的那些盆地的特点。有人称为封存水。

提出以上两种基本成因类型的基础在于：沉积物在某种盆地中堆积及成岩过程中，总会保存一定量的水，而后，当这种沉积物在地质时期中出露地表时，这些保存在沉积物中的水，开始为大气水或地表水渗入排挤，即发生水交替作用。这种作用在不同地质时期及在不同地质环境中交互进行着。由于海相沉积物在地壳上部分布甚广，所以对保存在这种沉积物中的地下水成分的形成研究较多。图3.1示意地表海相沉积水挤出阶段与渗入阶段的演变过程。事实上，这类沉积-埋藏作用同样存在于陆相沉积物中，基本概念同样适用，目前对它进行研究的人越来越多。

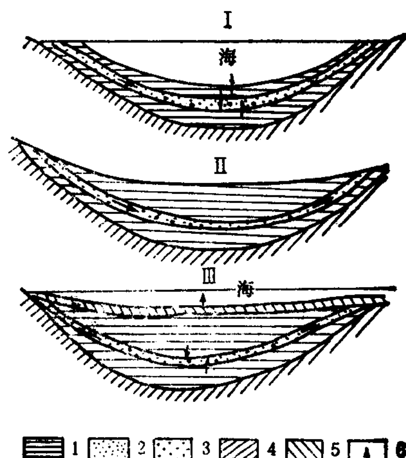


图 3.1　水文地质循环示意图
（按A.A.卡尔采夫）

I—挤压阶段；II—渗入阶段；III—下一个挤压阶段
1—I阶段形成的淤泥及粘土，含沉积水；2—含沉积水的含水层；3—含渗入水的含水层；4—盆地基底；5—II阶段形成的淤泥与粘土；6—水的运动方向

沿用地球化学术语，以上两类可统称为外生水。

3.内生水

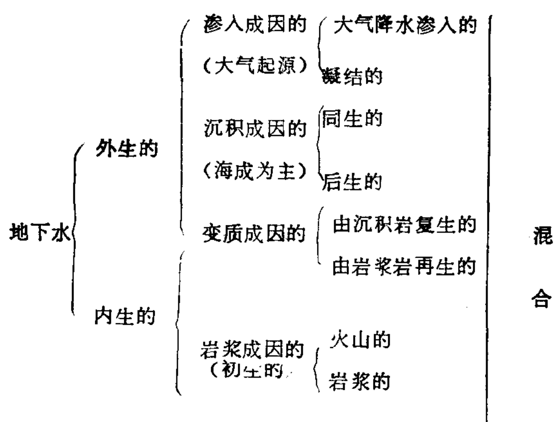
地球科学的许多分科（诸如理论岩石学、矿床成因学、火山学和地热学等）业已公认，发生在地球深部的许多地质作用中均有地下水参与。例如，火山喷发作用、热水泉、岩浆、变质作用等均有水的活动。对于这种来自深部的水，概念很不一致，对于这种水是如何参与形成地下水过程的，更是众说纷纭。我们暂且统称它为内生水。

早在1902年，鸩斯就在捷克斯洛伐克著名的碳酸水温泉区卡尔斯巴德（现称卡尔洛维伐里）提出关于“初生水”的理论。鸩斯把“初生水”理解为直接由岩浆分异出来的水，它们是首次流出地表，而进入自然界水圈总循环的。这个概念随后得到广泛的传播。有人

将现代火山作用区的高温水划为初生水，并认为有一定的数量。A.M.奥弗琴尼柯夫于1940年指出，这是一种过高估计“初生水”作用的倾向。他认为：（1）由岩浆直接分出并流出地表首次参与地壳水圈循环的“初生水”在现代热水中未被发现。（2）近期火山作用地区，无疑是有一部分水在高温条件下自矿物及岩石脱出，由结合状态（结构水、结晶水、沸石水等）转变为游离状进而转入现代地下水圈的，将这种水称为“再生水”较适宜，而不应称为“初生水”（主要根据同位素成分，包裹体资料）。（3）岩浆活动使得水在岩石中的迁移作用及水中元素的迁移作用更为积极，使得地下水成分具有某些特点。当然，岩浆中是有水存在并且可使地下水圈的水在地壳发展过程中稍有增加。但是不能认为地下水的储量（资源）是岩浆活动造成的。

1975年，E.C.加弗里连科遵循B.И.维尔纳茨基的原意，在承认初生水的基础上，采用了“深成水”这一术语，但赋予它更广泛的涵义。深成水包括向地壳层和地表运移的大量初生水（水溶液、深成含矿热液）沿深大断裂运动。许多与侵入体无关的热液金属矿床带和全球性蛇纹石化带系统的形成均证实了上述情况。地幔水进入地壳的花岗质岩层中会产生一系列复杂的作用过程——区域变质作用、交代作用和花岗岩化作用。在这些作用中水是其中最活跃的参与者。当作用终止后，水脱出，形成变质成因的和岩浆期后的“再造”溶液，不断向上运移到地壳沉积圈，并与水文地质剖面带下的地下水发生混合作用。仅在有适当通道时，这些物质才能溢出地表。

根据上述基本概念，E.B.宾涅克尔（Пиннекер）于1980年把地下水最主要的成因类型细分如下：



由于不同成因类型的地下水经常发生混合作用，如火山活动带出的地下水亦经常在出露地表前已与其它类型的水发生混合，又如沉积成因的水亦受到溶滤-渗入水的交替等等。所以要鉴别内生水及沉积水是很困难的，有了地下水的基本成因类型的概念后，可以探讨地壳中水的地质循环的问题。它与水的水文循环结合一起，构成水的循环的全过程。

第二节　渗入成因地下水化学成分的形成与特征

渗入成因地下水成分的形成，应该说从水分在大气圈中存在时就开始了，它们在大气圈中及与生物圈接触中，在岩石中以及经历蒸发浓缩时都使地下水化学成分发生变化。

一、渗入水与包气带及岩石的相互作用

（一）包气带中的水-岩作用

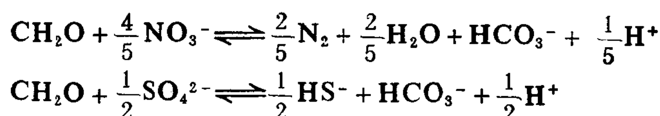
雨水和融雪的矿化度低，相对来说是轻度和适度酸化了的水，易于溶解某些物质。虽然从目前资料来看，由于污染等各种原因，雨水中已含有较多的物质，但远未饱和。因此可以说，富含游离O_2、CO_2的大气降水入渗后仍能起到很大的溶滤作用，使土层和地质体发生化学变化。

几乎所有渗入水都要首先和植物、土壤相遇，植物与土壤对水成分的改变显示出不小的影响。例如，在瑞典，有人把在松柏针叶树根下采的雨水样与当地的雨水样进行比较发现，经过植物的雨水中钙及钠的含量大了3倍，钾的含量大17倍。

土壤处于岩石圈的最上层，这里在植物的参与下进行着各种生物过程。光合作用促使有机物质进入土壤，而有机物质的分解又促使土壤中的气体及水分富集了像CO_2、NH_3等一类强反应物。因此可以说，土壤是已被物理、化学和生物过程所充分风化了的，可供根系植物生长的地层。土壤对于通过它的渗入水的化学性质给予强烈影响，因为土壤具有产生相当大量酸性物质的能力（如H_2CO_3，腐植酸、蚁酸、醋酸等）和消耗大部或全部水中溶解氧的能力。因此，在林区可以见到呈酸性的地下水，矿化度亦较高些，并富含生物成因的P、K、C、N、S、Ca等元素，其中有机组分可超过无机矿物组分。如果在碱土分布区，则可见到另一种情况，这里可形成碱性水，矿化度亦可以较高。

土壤带中存在的最重要的酸是碳酸，它是由CO_2和H_2O相互作用而产生的。土壤空气中的CO_2分压通常远较地球大气圈中为高，一般在10^2—10^4Pa范围内。由于温度、水分条件，微生物活性，有机物质及土壤结构对气体扩散的影响，使CO_2的分压在时间上和空间上都十分不同，例如，CO_2分压为10^4Pa，水温在0—25℃范围内，此时，土壤中水的pH值在4.3—4.5之间，这比未被污染的雨水的pH值要低得多。

有机物的腐败和被氧化，根系植物的呼吸是土壤空气中CO_2的另一个来源（$O_2 + CH_2O = CO_2 + H_2O$）。在嫌氧条件下产生的硫酸盐和硝酸盐还原作用时也能产生CO_2。



$$CH_2O + \frac{4}{5}NO_3^- \rightleftharpoons \frac{2}{5}N_2 + \frac{2}{5}H_2O + HCO_3^- + \frac{1}{5}H^+$$

$$CH_2O + \frac{1}{2}SO_4^{2-} \rightleftharpoons \frac{1}{2}HS^- + HCO_3^- + \frac{1}{2}H^+$$

溶解氧与土壤中的黄铁矿及锰结核等矿物作用也是产生酸性的另一来源，它们在土壤带下部地层风化壳中作用广泛。

除了无机酸外，在土壤带中由于生物化学作用，还有很多有机酸类，如富里酸，腐植酸等，它们能使土壤成分改变并传输其溶解成分向地下水中转移。

所以说，土壤带被喻为一层分布广泛的，非常薄层的，富含有机物的酸性泵。

土壤的氧化还原条件可以改变重金属元素的价态，并影响其迁移趋势。如土壤在还原条件下，Cr、Zn、Cu、Cd等形成难溶性化合物，在氧化条件下则增加其可溶性，增加了对作物的危害。而As、Fe、Mn的情况则与此相反。

（二）渗入水与岩石相互作用（溶滤作用和大陆盐化作用）

溶滤作用由于地壳上部水的活动而广泛进行着，由于大气因素的影响，降水入渗的地球化学作用与岩石的风化作用、成壤作用，有机物作用密切联系。表生带地下水的化学成分往往与地壳上部风化壳岩石与土壤有关，通常为含大气起源气体的低矿化淡水。

岩石中可溶盐类进入水中的次序及速度取决于许多因素，主要是与盐类性质、水的成分及环境的热力学条件有关。岩石中的可溶盐类主要为碱金属及碱土金属的氯化物，硫酸盐及碳酸盐。而岩石中某些难溶盐及不溶盐类(复杂的铝硅酸盐)也可在一定条件下水解后被溶滤于水中。溶滤作用结果一般情况下，均形成矿化度较小的重碳酸盐水，仅在含盐层及盐渍土存在时才形成矿化度较高的硫酸盐水。

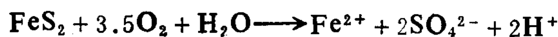
海相含盐沉积层中主要盐类为氯化钠及硫酸盐，它们占了全部盐类的70%。在析出氯化钠晶体中，溴的含量很低，Br^-主要保存在原卤水中。当渗入水渗到含盐海相地层时，可以形成矿化度很高的卤水，但它与沉积成因卤水是有区别的。这种渗入淋滤后的水含大量氯化物及硫酸盐，大多数情况下Na/Cl约等于1，$Cl/Br \gg 300$，I^-，Br^-，NH_4^+等微量元素含量很低，主要含大气起源的氮气。

由于构造运动结果，淡的渗入水可以进入原是封闭的海相沉积层。若为粘土质岩层时，淡水入渗速度极慢，主要是扩散作用；若为粗颗粒岩层时，水的入渗速度较快，原来保存在地层中的变质的海水较快地被冲淡和排挤。这时还可发生阳离子交换作用。由于渗入水中含有部分H_2CO_3，它还可使$CaCO_3$、$MgCO_3$、$CaMg(CO_3)_2$溶滤出Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-离子，直到碳酸消耗尽。若遇到地层中存在石膏或硬石膏层时，渗入水将富含$CaSO_4$成分，钙可与吸附状态Na^+进行交换，形成矿化度不大于20—25g/L的$Cl \cdot SO_4$–Na水，此时$Na/Cl \gg 1$，有微量Br^-、I^-、NH_4^+存在。

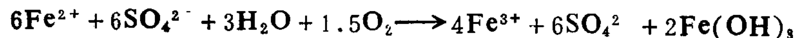
当水中有有机物存在时，就发生硫酸盐的生物化学还原作用，硫酸盐被还原为H_2S，而H_2S可以和铁结合成FeS_2，此时渗入水由$Cl \cdot SO_4$–Na水变为$Cl \cdot HCO_3$–Na水，呈碱性（pH = 7—8）。当渗入水继续冲淡沉积层中古海水时，氯化物被消耗，则此时可形成$HCO_3 \cdot Cl$–Na水，矿化度较低。

当氯化物几乎全部被渗入水从岩石中驱替后，继续渗入溶滤时则发生碳酸盐的溶解和溶滤作用，此时常形成低矿化的HCO_3–Ca·Mg水或HCO_3–Ca·Na水，岩石中吸附状态的钠已被钙所交替。

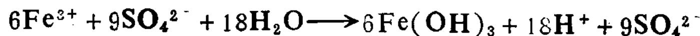
沉积岩中常含有黄铁矿，在还原条件下，黄铁矿是很稳定的矿物，但富含O_2及CO_2气体的渗入水易使其溶解，继续氧化可形成三价铁的硫酸盐。



$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

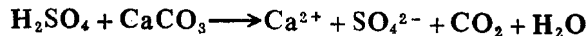


$$6Fe^{2+} + 6SO_4^{2-} + 3H_2O + 1.5O_2 \longrightarrow 4Fe^{3+} + 6SO_4^{2-} + 2Fe(OH)_3$$



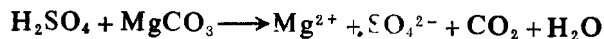
$$6Fe^{3+} + 9SO_4^{2-} + 18H_2O \longrightarrow 6Fe(OH)_3 + 18H^+ + 9SO_4^{2-}$$

若渗入水中含氧量不大，那么上述反应进行到$FeSO_4$后氧化作用不再继续进行，而反应结果所得游离硫酸将与碳酸岩起反应。



$$H_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + CO_2 + H_2O$$

或



$$H_2SO_4 + MgCO_3 \longrightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-} + CO_2 + H_2O$$

反应产物CO_2又可进一步促使碳酸盐溶解，呈HCO_3^-形成，可形成$SO_4 \cdot HCO_3$–Ca·Mg水。当pH<7时，水中含有残留的Fe^{2+}。

在无碳酸盐岩石情况下，就会生成既含Fe^{2+}，又含Fe^{3+}的硫酸水，这种水常在硫化矿床氧化带矿床地区形成，水中富含Cu、Pb、Zn等金属元素。

当在强烈氧化条件下，又有碳酸盐岩石存在时，游离硫酸被中和，溶液的pH值增高，使铁呈氢氧化物沉淀析出，可形成SO_4-Ca·Mg水。当铁成为氢氧化物沉淀后，如遇过原

条件时，可重新转为二价铁，这时可形成铁质HCO_3-Ca·Mg水。

总之，在气候温和，降水充沛，径流发育地区，岩石中的各种盐类在溶滤作用下依次溶出。最先是氯化物自岩石中溶出，形成氯化物水，它们多出现在含盐层及盐渍化了的少数地区。其次是岩石中的硫酸盐及残余氯化物被溶出，形成硫酸盐水。这种水主要发育在干旱及半干旱大陆地区及石膏层分布区。当易溶盐类已大部分被水溶出后，含有CO_2的水使碳酸盐及铝硅酸盐岩石发生不全等溶解而形成重碳酸水。它们广泛分布于陆源沉积组成的近海地区，碱土分布地区及火山岩地区。在风化作用强烈的湿热气候地区，岩石中的硅酸盐开始破坏，部分SiO_2及Al_2O_3、Fe_2O_3进入水中，水的成分仍以HCO_3-Ca为主，但水中硅酸，Fe^{3+}、Na^+的含量增高。

浅层地下水在干旱的草原和荒漠平原地区的形成过程中也经历了大陆盐化作用。它是由于强烈蒸发以后与盐渍化的土壤相互作用而形成的。

在蒸发浓缩过程中，盐类有次序地自水中析出。它们的次序是：Al、Fe、Mn的氢氧化物，不同成分的粘土矿物，Ca及Mg的碳酸盐、硫酸盐及磷酸盐，Na的硫酸盐，Na及K的氯化物，Ca及Mg的氯化物，最后为硝酸盐。

大陆盐化水的一般特点是弱碱性的，微咸及咸的，成分复杂的。当矿化度大于5g/L时，在表生带一般看不到苏打水了。这可能是由于钠的氯化物及硫酸盐相对浓缩的结果。一些微量组分及二氧化硅的含量随矿化度及pH值的增高亦略有增高，但看不出其中有严格的比例关系，这可能是由于一些微量组分与盐类及粘土矿物发生共沉淀的结果。

二、表生带地下水成分特征

表生带地下水化学成分具有分带性规律。

众所周知，在地球上，气候、植物以及动物等均有分带性规律。表生带地下水化学成分也具有分带性规律。地下水化学成分在空间变化的规律性叫作水文地球化学分带性，表现为自然地理的称水平分带，表现为地质的称垂直分带。在自然界中，上述分带有时被破坏而形成局部异常，使分带性不明显。

水平分带现象受自然地理因素的控制，主要取决于气候、地形、植被及土壤的变化，明显地表现在浅层地下水的化学成分的分带性。在我国，自东南向西北，地下水的矿化度有逐渐增高的区域性变化，由低矿化的重碳酸盐淡水逐渐变成成分复杂的硫酸盐水，再变为氯化物水，直至最后过渡为以浓缩作用为主的咸水或卤水带。此外，还取决于地形的起伏，出现了从山前到盆地中心，或由山前到滨海的局部水平分带规律。

事实上，决定浅层地下水化学成分的作用亦是复杂的，诸因素相互作用的关系如图3.2。

从图3.2可以看出，气候、地形、岩性诸因素要通过一系列作用才影响到风化作用的方向及地下水的化学成分。其中有机物质是否参加作用，以及地下水径流排泄条件等都起着相当重要的作用。在同一岩性地段，由于水交替条件不同，风化作用的性质亦不同，与其相应的地下水化学成分也不同。

1.在热带、亚热带的林区以及湿润草原景观中的潜水为矿化度很低的超淡水。矿化度仅为0.18g/L，一般为HCO_3—Ca-Mg-Na水，为pH值低的酸性水。水中SiO_2、游离CO_2、K^+的含量相对较高，有机碳含量较低。一般在这种地区红土化作用显著，其特点是SiO_2被带走，形成Fe、Al的氧化物和氢氧化物，水交替较强，在这里进行着有机物质的分解

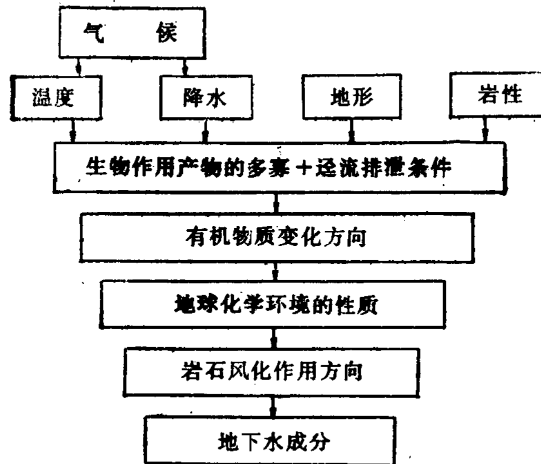


图 3.2 控制表生带风化作用地球化学方向及地下水成分诸因素间的从属关系

及岩石风化作用。

2.在高岭石化作用发育的热带、亚热带的湿润气候条件下，地下水呈弱酸性，为低矿化度的水，SiO_2含量不高，水交替相当强烈，岩石的风化作用和有机物质的分解作用的强度大体相当。

3.森林草原、草原及干旱的大草原地带，经常可见蒙脱石化及水云母化作用，蒙脱石化发生在弱碱性及碱性环境中，水交替相对较弱，矿化度较高，SiO_2含量相对亦高。水云母化作用发生在更弱的碱性环境中，水的矿化度、SiO_2含量相对较低，一般在湿冷地区的北方林区可以见到。

4.在林区，有机物质丰富的灰化土作用发育的地区，是酸性潜育环境，Al和Fe都容易带走，SiO_2则不易被带走。这是因温度低及水交替不畅两个原因引起的。保持潜育环境的重要条件是有机物质含量高，因为有机物质可以消耗水中的溶解氧。

5.在蒸发量大于降水量的比较干旱的森林草原区，碱性环境交替弱的地带可发生碳酸盐的沉淀作用及与此有关的苏打形成作用。因此，溶液中盐类快速聚集，在碱性环境中碳酸钙的溶解度降低而析出，而水中碳酸钠相对聚集。据实际资料统计，符合$\gamma_{HCO_3} > \gamma_{Ca^{2+}+Mg^{2+}}$的水的分布具有明显的分带性。在表生带，苏打水主要形成于草原及森林草原区，而不是铝硅酸盐风化的所有地区（B.A.柯夫达，1973）。

C.Л.什瓦尔采夫研究表明，这类水的矿化度一般已达0.6g/L或更大些。苏打水的形成是水与铝硅酸盐相互作用到一定阶段时形成的，这时，次生矿物主要为蒙脱石及方解石，有时为水云母。从这个观点出发，苏打化作用并不一定严格要求岩性条件。当然，在其它条件相同的情况下，富含钠是一个重要条件。水中开始生成苏打是从水中饱和方解石时起，一直到有盐类晶体晶出时止。因此可以认为，苏打化是水与铝硅酸盐相互作用到一定程度，经历相当长的时间发展的结果。在水交替积极带，这种作用很难进行，其原因是苏打还未在水中聚集，地下水就已运动到泄水区。所以，苏打化发育在大陆盐化作用开始发育的地区，多半是森林草原及其周围地带。

6.在蒸发量大大超过降水量的干旱区，如干旱草原地带，半沙漠及沙漠地带，属水交替滞缓的碱性环境，矿化度增高，形成硫酸盐水及氯化物水。这里可以见到蒙脱石、碳酸

盐矿物、石膏及石盐等。

上述六种情况，在地壳上部表生带中受多种因素制约，地下水化学成分有明显的分带性。

我们可以从表生带地下水与铝硅酸盐及其次生粘土矿物之间平衡关系图（图3.3）中看到表生带各类地下水成分的分布情况。湿热草原及气候温和带的沼泽地区水（点2）对方解石的饱和度最小。森林草原及草原地带的水（如点14）对方解石表现了一定程度的过饱和现象。原始森林区及山区草原的水（如点12、点10）对方解石接近于饱和。但就整体而言还未达到平衡。另外随着水的矿化度增加，水对方解石的饱和度提高。

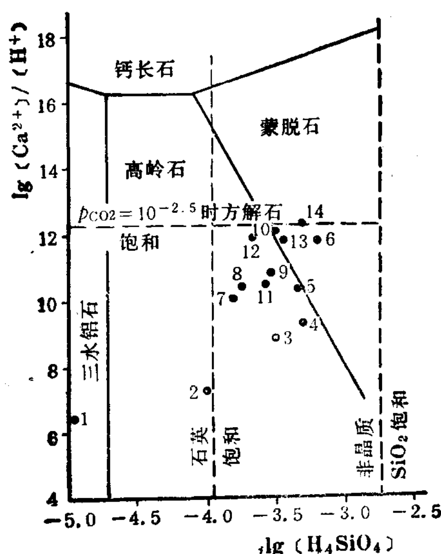


图 3.3 25°C时的HCO_3-H_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2-SiO_2系统标有不同景观带地下水的平均成分资料

1—大气降水；2—森林带的沼泽；3—热带森林；4—热带草地；5—亚热带森林；6—热带草原；7—永冻原始林带；8—高山；9—山区森林；10—山区草原；11—混合林带；12—南方原始林带；13—森林草原；14—温带草原

从图上可看出，代表表生带的水点均分布在粘土矿物的稳定场内，而不在内生的及变质的铝硅酸盐的稳定场内，即水饱和以前者而非后者。而且，当地下水的矿化度越低、酸度越大，该系统越不平衡。酸性沼泽水的不平衡性最高。

如果将上述几种情况下形成的水化学成分进行平均，即将渗入成因的溶滤潜水的平均成分用库尔洛夫式表示。可得下式：

$$M_{0.22}\frac{HCO^3_{81}[SO^4_{9.3}\ Cl_{8.5}\ NO^3_{1.5}\ F_{0.7}]}{Ca_{49}Mg_{26}Na_{24}[K_{1.0}]}\ pH_{6.75}$$

该水为弱酸性的重碳酸钙镁的淡水。

大陆盐化类型的潜水与上述不同，其平均成分很复杂，是微咸水，弱碱性的硫酸盐-氯化物-重碳酸-钠-钙-镁水。以库尔洛夫式表示如下：

$$M_{1.27}\ \frac{SO^4_{37.2}Cl_{30.9}HCO^3_{30.6}[NO^3_{0.9}F_{0.4}]}{Na_{40.3}Ca_{31.0}Mg_{26.6}[K_{2.1}]}\ pH_{7.6}$$

如果将渗入溶滤潜水与大陆盐化潜水的分布范围的比例以4：1计算，则整个表生带浅

部地下水的平均成分为：

$$M_{0.43}\frac{HCO^{3}_{49.1}SO^{4}_{26.9}Cl_{22.8}[NO^{3}_{0.9}F_{0.3}]}{Ca_{37.6}Na_{33.8}Mg_{26.6}[K_{2.0}]}\ pH_{8.82}$$

该水为$HCO_3 \cdot SO_4$—$Ca \cdot Na \cdot Mg$水（重碳酸硫酸钙钠镁水）。

三、碳酸盐地区地下水化学成分的形成与特征

碳酸盐地层广泛分布在地壳上，这类地层中地下水化学成分的形成有其独特的机理，这种机理就是第一章所论述的碳酸平衡机理。碳酸盐岩主要由方解石（$CaCO_3$）和白云石〔$CaMg(CO_3)_2$〕这两种矿物组成，因此，碳酸盐岩地区地下水化学成分的形成主要受方解石和白云石溶解和沉淀的控制，而系统中的二氧化碳分压（p_{CO_2}）又控制着这两种矿物的溶解和沉淀。为此，下面的论述将以上述基本理论为基础，对几个主要的问题加以讨论。

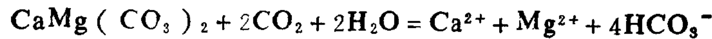
（一）开系统的地下水化学成分与特征

1.开系统的性质

方解石（$CaCO_3$）及白云石〔$CaMg(CO_3)_2$〕的溶解反应如下：



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$



$$CaMg(CO_3)_2 + 2CO_2 + 2H_2O = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4HCO_3^-$$

上述反应说明，方解石及白云石溶解将消耗CO_2。如果上述反应所消耗的CO_2得到不断的补充，使系统内的p_{CO_2}基本上保持稳定不变，这样的系统称为开系统。

一般来说，渗透性不是特别差的未完全饱水的包气带，浅层潜水和水交替比较强烈的断裂和裂隙发育带，可属于开系统。

如果地下水有以下特点者，可视为开系统的依据：（1）雨季后，泉水的流量明显增加，或井水的水位明显上升。（2）地下水中存在着浓度较高的来自地表的污染物，如NO_3^-、Cl^-、细菌等。兰米尔(Langmuir, 1971）[9]就是依据上述两条证据判断所研究的地区属于开系统的。（3）包气带中，由于有机物的分解及植物呼吸都可成为水中CO_2的来源，所以包气带下渗水中的p_{CO_2}（一般是10^{-2}巴）明显高于大气中p_{CO_2}（$10^{-3.5}$巴），如若计算的p_{CO_2}高于大气的p_{CO_2}，说明该地下水系统属开系统。

p_{CO_2}值的计算方法如下：

据第一章所述的碳酸平衡反应有：

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{p_{CO_2}} \qquad (3.1)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \qquad (3.2)$$

重新安排整理（3.1）和（3.2）式，得：

$$p_{CO_2} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{CO_2} \cdot K_1} \qquad (3.3)$$

兰米尔（Langmuir, 1971）[9]研究宾夕法尼亚州碳酸岩地下水的p_{CO_2}（计算值）为：$10^{-1.92}$巴—$10^{-2.60}$巴（泉水）和$10^{-1.63}$巴—$10^{-3.23}$巴。他认为，该区地下水系统多属开系统。

2.开系统地下水化学成分特征及其演化

图3.4中的（a）代表随方解石及白云石的溶解，pH和HCO_3^-的关系。

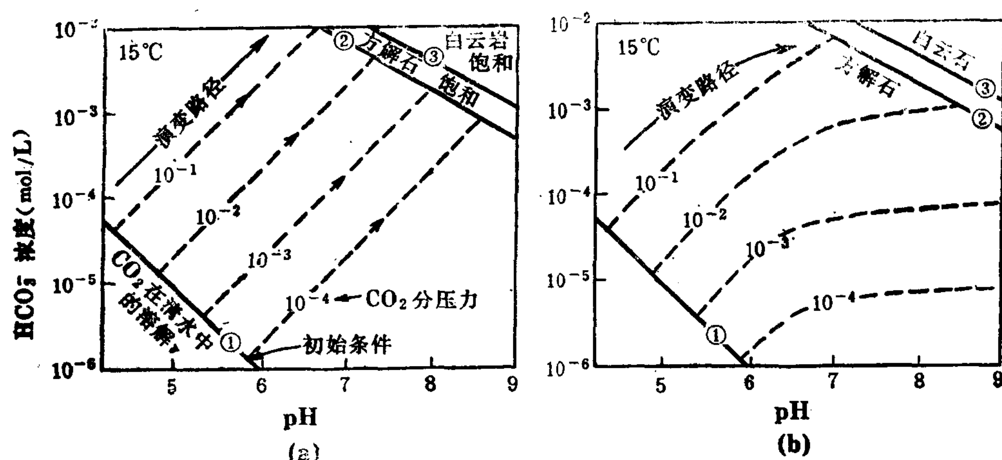


图 3.4 水溶解方解石的化学演化路径（15°C）[7]

（a）开系统溶解；（b）闭系统溶解

实线直线①代表水CO_2的初始条件；实线直线②代表方解石饱和线；实线直线③代表白云石饱和线；虚线代表[HCO_3^-]和[H^+]的演变路径，其中所标数字为p_{CO_2}的初始值，单位为巴

变换（3.3）式，得：

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{CO_2} \cdot K_1 \cdot p_{CO_2}}{[H^+]} \qquad (3.4)$$

（3.4）式表明，在一定温度下，K_{CO_2}和K_1为常数，如p_{CO_2}保持某一定值，便可算得[H^+]和[HCO_3^-]的关系。图3.4中的（a）就是依据上述关系式算得的。该图说明，随着方解石或白云石的不断溶解，水中HCO_3^-浓度不断升高，同时pH值也增加（[H^+]浓度降低）。因此，在开系统中，由于有充足的CO_2来源，p_{CO_2}保持稳定不变，所以能不断地大量地溶解方解石及白云石，向着饱和状态演变，直至达到饱和或过饱和为止。

由于开系统地下水化学成分具有上述演变性质，因此，其化学成分一般具有以下特征：HCO_3^-、Ca^{2+}、TDS浓度高，一般比闭系统高1倍左右；而pH值一般比闭系统低（一般为7—8），因为其p_{CO_2}值比闭系统高；饱和指数SI_c（方解石）和SI_d（白云石）接近于1，或高于1。如果开系统中的地下水以泉的形式出露于地表，或从溶洞中流出来，溶解于水中的CO_2逸出，p_{CO_2}值降低，这时的SI_c和SI_d接近于1或大于1的地下水便会产生$CaCO_3$或$CaMg(CO)_3$沉淀，在泉口形成$CaCO_3$或$CaMg(CO_3)_2$泉华，在溶洞中形成石钟乳。与此同时，地下水中的Ca^{2+}、HCO_3^-、TDS也将减少，而pH值将比原来的pH值低（沉淀释放出H^+）。

（二）闭系统的地下水化学成分与特征

1.闭系统的性质

如果方解石或白云石溶解所消耗的CO_2得不到补充，则系统中的p_{CO_2}在溶解上述矿物的过程中不断降低（详细机理见第一章），最终的p_{CO_2}值明显地低于初始p_{CO_2}值。

一般来说，深层地下水系统，特别是承压水；或者包气带由透水性很差的地层所组成的下伏地下水系统，多属闭系统。闭系统一般具有下列性质：

（1）丰、枯水期水位及水量变化不大；

（2）来自地表的污染物，如NO_3^-、Cl^-、细菌等，浓度低，或检不出（如细菌）；

（3）据水分析结果求得的p_{CO_2}计算值较低（一般小于$10^{-3.5}$巴）。

2.闭系统地下水化学成分特征及其演化

图3.4中的（b）代表闭系统条件下，在方解石或白云石溶解过程中，pH和HCO_3^-的关系。通过有关碳酸平衡方程的推导[9]，在闭系统条件下，HCO_3^-和H^+的关系式如下：

$$(HCO_3^-)(2\times10^{-pH}+K_1)=C \quad (3.5)$$

变换（3.5）式，得：

$$(HCO_3^-)=\frac{C}{(2\times10^{-pH}+K_1)} \quad (3.6)$$

上两式中：（HCO_3^-）为该离子的浓度（mol/L）；K_1为碳酸一级平衡常数。对于给定的某种水来说，C是常数。如水中的HCO_3^-和pH初始值已知，即可算得C。把C值代入（3.6）式，即可算出一定pH下的HCO_3值。例如图3.4（b）中$p_{CO_2}=10^{-1}$巴的线，其初始pH=4.2，初始（HCO_3^-）$=10^{-4.5}$mol/L，已知25℃下$K_1=10^{-6.35}$（见第一章有关表格）。把上述数据代入（3.5）式，求得$C=10^{-8.3974}$，把此C值代入（3.6）式，即算得假定的pH下的相应（HCO_3^-）值：pH=5，（HCO_3^-）$=10^{-3.71}$mol/L；pH=6，（HCO_3^-）$=10^{-2.78}$mol/L；pH=7，（HCO_3^-）$=10^{-2.21}$mol/L。

据图3.4（b）说明，pH和HCO_3^-是非线性关系，当初始的p_{CO_2}较低（$p_{CO_2}=10^{-4}$巴）时，这种非线性关系更加明显，也就是说，pH值增加时，（HCO_3^-）增加很少，这是因为p_{CO_2}低时，水中溶解的CO_2少，在溶解方解石及白云石的过程中，很快就消耗完了，水溶解上述矿物的能力也明显降低，直至丧失这种能力。这是与开系统水化学演化的明显差别之处。在这样的系统中，水与方解石及白云石很难达到饱和状态。

由于闭系统地下水化学成分具有上述的演变性质，因此，其化学成分一般具有以下特征：HCO_3^-、Ca^{2+}、TDS浓度低，SI_c和SI_d一般均小于1；pH值较高（一般在8左右），该系统水流出地表时，产生的$CaCO_3$泉华少。

（三）不全等溶解对地下水化学成分形成的影响

不全等溶解的概念在第一章已述及。图3.4中的方解石及白云石的饱和线都是以各自独立溶解计算出来的。如果在含水系统中同时存在上述两种矿物，而且在水的流程中它们出现的顺序有先后，就可能产生不全等溶解。先后顺序的差异，对地下水化学成分形成的影响是不同的。

1.第一种溶解顺序（白云石→方解石）

这种溶解顺序是，在地下水流程中先遇到白云石，并达到饱和状态，然后再遇到方解石。这种溶解顺序因地下水温的不同，其溶解和沉淀的反应也各异。为了说明这一点，要从方解石的溶度积（K_c）及白云石的溶度积（K_d）随温度的变化谈起。这两种矿物的饱和条件如下：

$$K_c=[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$
$$K_d=[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$$

不同温度的K_c和K_d值在第一章已给出。从白云石的饱和条件的表示式可以看出，在纯水中，白云石溶解达到饱和时，Ca^{2+}和Mg^{2+}的摩尔数相同，而CO_3^{2-}的摩尔数为Ca^{2+}

或Mg^{2+}的两倍，所以，$\sqrt{K_d}=[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$。依据第一章所提供的数据，经计算得出：当水温为0、5和15℃时，K_c值分别为$10^{-8.340}$、$10^{-8.345}$及$10^{-8.355}$；$\sqrt{K_d}$值分别为$10^{-8.280}$、$10^{-8.315}$和$10^{-8.355}$；当水温为15、20、25和30℃时，K_c值分别为$10^{-8.370}$、$10^{-8.385}$、$10^{-8.400}$和$10^{-8.510}$，$\sqrt{K_d}$值分别为$10^{-8.395}$、$10^{-8.445}$、$10^{-8.500}$和$10^{-8.950}$。上述数值说明，当水温低于10℃时，在水与白云石处于饱和的条件下，$\sqrt{K_d}>K_c$。也就是说，在这种温度条件下，水溶解白云石达到平衡时，对方解石来说，已经是过饱和，所以水溶解白云石达到平衡时，流到含方解石的地层后，会产生$CaCO_3$沉淀，不再具有溶解方解石的能力。如水温高于10℃，在水与白云石处于饱和的条件下，$\sqrt{K_d}<K_c$。也就是说，在此温度条件下，水溶解白云石达到溶解平衡时，对方解石来说，仍然是不饱和的，它具有溶解方解石的能力。由于白云石沉淀反应十分迟缓，所以即使水与白云石达到过饱和状态，也可能有相当长一段时间很少或不产生沉淀。但是，白云石产生沉淀时，方解石将被溶解，沉淀和溶解同时存在，形成了不全等溶解过程。

这一溶解顺序的结果，使地下水中的γ_{Ca}/γ_{Mg}接近于1或稍大于1。

2.第二种溶解顺序（方解石→白云石）

这种溶解顺序是，在地下水的流程中，首先溶解方解石，然后遇到白云石。因为方解石溶解时，水中只产生Ca^{2+}和CO_3^{2-}，所以，即使水与方解石达到平衡，甚至过饱和，水中也没有足够的Mg^{2+}而产生白云石沉淀。实际情况是，即使水刚流入含白云石的地层时，由于白云石的溶解产生Ca^{2+}和CO_3^-，加上原来溶解方解石所产生的Ca^{2+}和CO_3^{2-}，这样，水就与方解石处于过饱和状态，产生$CaCO_3$沉淀。这种沉淀与溶解同时存在的过程，正是不全等溶解的特点。随着方解石的沉淀，白云石与水的关系更趋于未饱和状态。方解石不断沉淀和白云石不断溶解的结果，相对于Ca^{2+}来说，Mg^{2+}不断富集，使γ_{Ca}/γ_{Mg}比值降低，一般都小于1，这种特征正好与第一种溶解顺序相反。

3.第三种溶解模式（同步溶解）

在实际地层中，常常存在方解石和白云石这两种矿物，例如白云岩化的灰岩。当水进入这种地层时，方解石和白云石产生同步溶解，由于方解石的溶解比白云石的溶解快得多，所以常出现方解石比白云石更早的达到过饱和。方解石达到过饱和而产生沉淀后，白云石将继续溶解，因而可能出现这样的情况，即γ_{Ca}/γ_{Mg}值，初始值高，后来逐渐变低。但是，也会出现相反的情况。例如，岩石中白云石含量明显高于方解石，这样，溶解于水的白云石就明显多于方解石。结果，白云石很快就达到过饱和，那么，方解石溶解机会就更少了。这种同步溶解产生的γ_{Ca}/γ_{Mg}值比上述同步溶解的γ_{Ca}/γ_{Mg}值更小得多。

如果地下水与方解石和白云石都达到溶解平衡，则$[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$比值（在数值上与γ_{Ca}/γ_{Mg}相等）应遵循下式：

$$[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]=K_c^2/K_d$$

表3.1是根据第一章所给的K_c及K_d值计算出来的。从理论上讲，当地下水同时与上述矿物达溶解平衡时，$[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$比值应与表3.1一致。许多学者在探讨碳酸盐地区的水文地球化学问题时，常与表3.1的理论值相比较。

总之，在含方解石和白云石的地下水系统中，γ_{Ca}/γ_{Mg}变化范围比较大，可以是大于1或小于1，它与顺序溶解、同步溶解、温度和p_{CO_2}等因素有关，是研究碳酸盐地区水

表 3.1 水与方解石及白云石都达溶解平衡时的$[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$值

温度(°C)	$[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$	温度(°C)	$[Ca^{2+}]/[Mg^{2+}]$
0	0.76	15	1.12
5	0.87	20	1.32
10	1.00	25	1.58

文地球化学问题的有用参数，它在地球化学及水文地质学上都很有意义。例如，兰米尔[9]在研究宾夕法尼亚州碳酸盐地区的地下水地球化学问题时发现，地下水从7号泉向8号泉流动，即从灰岩区流到白云岩区，结果γ_{Ca}/γ_{Mg}从5.6降至3.2；灰岩地区的γ_{Ca}/γ_{Mg}值多数≥2.2，白云岩地区的γ_{Ca}/γ_{Mg}值多数<1.5。他还发现有14个井水样和5个泉水样的γ_{Ca}/γ_{Mg}为0.58—0.95。他认为，除$\gamma_{Ca}<\gamma_{Mg}$的地下水与白云岩区的地下水相混合，或者地下水系统中有大量的$CaCO_3$沉淀，否则不可能出现那么低的γ_{Ca}/γ_{Mg}比值。此外，也可能是具有γ_{Ca}/γ_{Mg}比值低的物质进入地下环境所引起，比如磷酸盐类化肥、动物废弃物及污物等。

（四）其它因素的影响

除了上述系统的性质（开系统或闭系统）及不全等溶解对碳酸盐岩地区地下水化学成分的形成和特征有明显影响外，其它因素，诸如温度、水中其它离子、含Ca和Mg的其它矿物等也都有不同程度的影响。

1.温度的影响

许多矿物都是温度越高，溶解度越大；但方解石和白云石正与此相反，温度越低，溶解度越高。在p_{CO_2}为10^{-2}巴，温度为25℃的条件下，方解石的溶解度为0℃的一半。因此，在融雪季节，温度为0℃被方解石饱和的下渗水渗至年平均气温带时，可能达到过饱和状态而产生$CaCO_3$沉淀；在地下水流动途径中，如果温度有变化，而且地下水化学成分及其浓度的变化主要受碳酸平衡所控制的话，水中的Ca^{2+}、HCO_3^-、TDS等可能不遵循随流程的增加而浓度升高的规律，因为从低温区到高温区，可能产生$CaCO_3$或$CaMg(CO_3)_2$的沉淀。

2.其他离子的影响

地下水中Na^+、K^+、Cl^-、SO_4^{2-}等离子的存在，特别是TDS较高时，由于离子络合（离子对）的存在，以及离子强度I增加使Ca^{2+}、Mg^{2+}及CO_3^{2-}的活度系数明显降低，可能使碳酸盐的溶解度增加。不考虑水中离子络合去评价碳酸盐矿物的饱和度的研究方法，常常会得出错误的结论。

3.含Ca和Mg的非碳酸盐矿物的影响

例如，石膏（$CaSO_4\cdot 2H_2O$）和硬石膏（$CaSO_4$），它们的溶解也产生Ca^{2+}，可使$CaCO_3$的溶解度减小。这种现象正是第一章所述的同离子效应。

另外，阳离子交换作用（下面将述及）、地表环境的污染也将有明显的影响。

（五）实例分析

实例分析以表3.2和3.3所列的资料及数据为基础，目的是加深理解碳酸盐地区地下水化学成分的特征及其演变方式。

表 3.2 碳酸盐含水层系统的水文地质特征举例[7]

水文地质特征	宾夕法尼亚	佛罗里达	马尼托巴
地理位置	平原，河谷和分水岭区	石灰岩含水层	内陆湖泊区，冰碛平原
气候和年降水量	湿润大陆性，900mm	热带和亚热带，1400mm	半湿润大陆性，500mm
含水层类型和年龄	介于页岩和砂岩间的白云岩和石灰岩地层	被0—50m粘土，砂砾覆盖的第三系石灰岩	被0—30m冰碛冰川土壤覆盖的志留系白云岩
地下水位深度	10—100m	0—30m	0—10m
含水层厚度	变化很大	100—700m	5—50m
补给区	落水洞，河床渗滤，薄层土壤露头和通过冰川冰碛的渗透	露头区和砂砾石区	薄层冰碛泥土区和局部露头
井 深	30—150m	50—400m	10—50m
地下水年龄	当地泉水：几天 区域性泉水：几个月 水井：几个星期到几个月	几个月到若干年	几个月到若干年

表 3.3 碳酸盐岩含水层化学分析[7]

参 数	宾夕法尼亚石灰岩和白云岩含水层				佛罗里达石灰岩含水层		马尼托巴白云岩含水层	
	泉 水		井 水					
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
温度(°C)	10.9	1.3	18.0	1.2	24.4	1.2	5.1	0.9
pH	7.37	1.5	7.47	0.3	7.69	0.25	7.61	0.25
K^+	1.6	0.6	1.5	1.4	1.0	0.8	9	7
Na^+	3.8	1.8	3.1	3	7.9	5.3	37	36
Ca^{2+}	48	11	55	22	56	25	60	15
Mg^{2+}	14	11	28	14	12	13	60	21
HCO_3^-	183	43	265	83	160	40	417	101
Cl^-	8.2	3.5	10	9	12	9	27	26
SO_4^{2-}	22	5	20	15	53	94	96	127
p_{CO_2}(巴)	$10^{-2.2\pm0.15}$		$10^{-2.15\pm0.43}$		$10^{-2.51\pm0.35}$		$10^{-2.11\pm0.33}$	
$SI_{方解石}$	−0.39	0.25	−0.16	0.12	−10.12	0.18	+0.04	0.17
$SI_{白云石}$	−1.2	0.74	−0.36	0.23	−0.23	0.49	+0.27	0.35
$SI_{石膏}$	−2.0	0.14	−2.2	0.46	−2.3	0.80	−1.8	0.53

$\bar{x}$——平均值；σ——标准偏差以对数形式表示的饱和指数：$SI_{方解石}=\lg\left(\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{方解石}}\right)$，

$SI_{白云石}=\lg\left(\frac{[Ca^{2+}][Mg^{2+}][CO_3^{2-}]^2}{K_{白云石}}\right)$，$SI_{石膏}=\lg\left(\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{K_{石膏}}\right)$

表3.2和表3.3所列举的资料及数据说明：

（1）三类含水层中地下水的p_{CO_2}值均高于大气圈的p_{CO_2}（$10^{-3.5}$巴）值，说明水渗过土壤带时溶解了更多的CO_2。

（2）所有的水的pH值，均在7—8间，说明含水层为开系统。

（3）地下水的p_{CO_2}随水温的升高而降低；佛罗里达灰岩含水层水温最高（24.4℃），p_{CO_2}最低（$10^{-2.5}$巴）。

（4）三个地区的水中，阴离子都以HCO_3^-为主，其次是SO_4^{2-}，Cl^-浓度很低。这是碳酸盐地区地下水的一般特点。

（5）马尼托巴含水层中水的HCO_3^-浓度为其它两个含水层HCO_3^-浓度的两倍，说明这种水溶解的碳酸盐最多。

究其原因可能是：该含水层水温最低，碳酸盐的溶解度大；其p_{CO_2}最高，所以HCO_3^-也高。除水温和p_{CO_2}外，马尼托巴含水层中HCO_3^-高与水对方解石和白云石的饱和程度有关。从表3.3的资料说明，马尼托巴含水层地下水的年龄较老，为几个月到若干年，所以它与方解石和白云石达饱和和过饱和的样品比例大。与此相反，宾夕法尼亚州的泉水，在地下滞留时间只有几天，所以处于非饱和状态。但是，地下水与方解石和白云石所处的状态，并不能用滞留时间作简单解释，问题往往要复杂得多。方解石溶解速率的实验室试验证明，平衡在几小时或几天内即可达到；但是，许多野外调查研究证明，在野外条件下，要达到与方解石和白云石的溶解平衡，需要几星期甚至几个月。然而，也可能有一些几百年或上千年的水，也可能与方解石和白云石处于非饱和状态，表3.3所列举的佛罗里达含水层的某些非饱和区就是如此。据有关文献解释，这可能是一些通过充砂溶洞而又未与灰岩接触的水。因此，在对碳酸盐地下水化学成分进行地球化学解释时，一定要详细了解水文地质条件。

一般来说，含水层系统水化学数据的解释也可以说明水文地质特征。诸如未被方解石和白云石饱和的含水层，多是渗透性好、水交替较快的含水层，等等。

四、复杂沉积系统地下水化学成分的形成和演变

在复杂沉积系统的地下水含水层中，可能是已胶结成岩的各种岩石，诸如砂岩、粉砂岩、灰岩、白云岩、石膏层等，也可能是未胶结的松散沉积物，诸如砂砾（卵）石、砂、粘性土等。这些沉积物包含着各种矿物或矿物集合体。关于此类沉积物地下水化学成分形成的问题是十分复杂的，影响因素很多，其中最重要的是：第一，水与各种岩石相遇的顺序；第二，地下水系统中所发生的各种地球化学作用。下面仅就这两方面的问题进行讨论。

（一）相遇顺序对地下水化学成分的影响

假定在地下水流系统中存在砂岩、灰岩、页岩和石膏层，而且水与它们相遇的顺序不同。这里只讨论两种假定的顺序：第一种相遇顺序为石灰岩（含方解石）→石膏层（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$或$CaSO_4$）→砂岩（含石英、长石）→页岩（含钠蒙脱石）；第二种相遇顺序为砂岩→页岩→石灰岩→石膏层。下面的讨论中，仅做理论上的解释，不进行定量计算，因为定量计算是很复杂又不容易弄准确的事。

1.第一种相遇顺序

假定水渗过土壤层后，按其先后顺序分别进入石灰岩、石膏层、砂岩及页岩。

水通过土壤层后，由于溶解了更多的CO_2，而使其p_{CO_2}增加到10^{-2}巴，pH偏酸性。水进入灰岩后，方解石朝开系统的饱和方向溶解，其反应如下：



$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

反应的结果，pH上升至中性左右，水中的Ca^{2+}和HCO_3^-可分别增至几十和100—200mg/L，属低TDS的HCO_3—Ca水。然后，水进入石膏层，由于石膏的溶度积（$K = 10^{-4.6}$）比方解石的溶度积（$K = 10^{-8.4}$）大得多，因此石膏大量被溶解，水中的Ca^{2+}浓度更高，并出现大量的SO_4^{2-}，同离子效应使水与方解石达到过饱和状态，SI_c值大于1。此时，水中以Ca^{2+}和SO_4^{2-}为主，属TDS较高的微咸$SO_4 \cdot HCO_3$—Ca水，水中开始出现$CaCO_3$沉淀。

水通过石膏层进入砂岩后，继续产生$CaCO_3$沉淀，使方解石重新达到平衡状态。$CaCO_3$沉淀的结果，放出H^+，使pH稍有降低，Ca^{2+}和HCO_3^-明显减少，水中Ca^{2+}和SO_4^{2-}变成主要离子。水在砂岩层里，可能使石英、长石等硅铝酸盐矿物有很少量被溶解，但没有明显改变水化学成分的基本结构。

水经过砂岩后进入含蒙脱石的页岩，由于页岩有大量的可交换性Na^+，从而发生固液相间的Na—Ca交换，其反应如下：



$$Ca^{2+} + 2Nax \rightleftharpoons 2Na^+ + Cax$$

式中：Nax和Cax是被吸附的钠离子和钙离子。这种阳离子交换反应是一种不等价的离子交换，1mol的Ca^{2+}交换2mol的Na^+，使水中Ca^{2+}减少，而Na^+大量增加，甚至可达几百毫克每升。使水变成以Na^+和SO_4^{2-}为主要离子的SO_4—Na水。

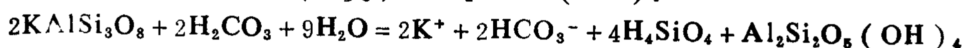
2.第二种相遇顺序

这一顺序与第一顺序不同，水渗过土壤层后，首先进入砂岩，再顺序通过页岩、石灰岩及石膏层。

水进入砂岩后，与石英和斜长石产生不全等溶解，其反应如下：



$$SiO_2\text{（石英）} + 2H_2O = Si(OH)_4$$



$$\underset{\text{（钾长石）}}{2KAlSi_3O_8} + 2H_2CO_3 + 9H_2O = 2K^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4 + \underset{\text{（高岭石）}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}$$

反应结果，水中出现少量的K^+和HCO_3^-，TDS很低。

水流过砂岩进入页岩时，由于水中Ca^{2+}很低，因此不会发生第一种相遇顺序的钠钙阳离子交换反应，页岩中一些矿物可能产生极少量的溶解，但不会明显改变地下水化学成分的基本格局。

水通过页岩进入石灰岩后，石灰岩中的方解石朝着饱和方向溶解，结果H^+和CO_2被消耗，使pH升高，p_{CO_2}下降，水中以Ca^{2+}和HCO_3^-为主，形成HCO_3—Ca水。最后，这种水进入石膏层，石膏的溶解使水中Ca^{2+}和SO_4^{2-}增加。由于同离子效应的结果，水与方解石处于过饱和状态，产生$CaCO_3$沉淀，水中HCO_3^-减少，最终形成以Ca^{2+}和SO_4^{2-}为主的SO_4—Ca微咸水。

上述理论上的分析说明，尽管地下水流系统中所遇到的岩石是相同的，但由于相遇顺序不同，结果形成不同成分的地下水。因此，在实际资料分析中，应特别注意地下水流系统中与岩石相遇的情况。

（二）各种地球化学作用对地下水化学成分的影响

在复杂的沉积系统中，在不同的地球化学环境里，往往会产生各种地球化学作用，这些作用明显地影响着地下水化学成分的形成。这些作用主要包括阳离子交换作用、有机物的氧化及无机组分的还原作用、硫化物的氧化作用等。

为了说明上述地球化学作用对地下水形成的影响，我们把问题集中在深度几百米内HCO_3—Na水形成的问题。关于这种类型水的形成机理，主要的观点有三种：

（1）固液相间的钠和钙的阳离子交换；

（2）含钠的岩浆岩的风化水解；

（3）脱硫酸作用。

下面列举一实例进行分析讨论。

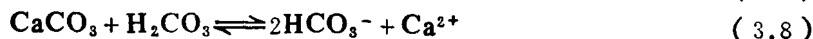
在美国大西洋和海湾沿岸平原的第三系和白垩系沉积物中，普遍存在一种以HCO_3^-和Na^+为主的HCO_3—Na水，HCO_3^-一般高于1000mg/L，最高达2500mg/L，Ca^{2+}和Mg^{2+}一般低于几十毫克/升，pH为7.0—8.5。

美国许多学者的研究得出一个较为公认的看法：这种类型的水是阳离子交换作用和方解石（或白云石）溶解作用同步进行的综合效应，它产生于含方解石（或白云岩）和含交换性钠离子的粘土矿物的地层中。

阳离子交换及方解石的溶解按下列反应式进行



$$Ca^{2+} + 2Nax \rightleftharpoons 2Na^+ + Cax \qquad (3.7)$$



$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons 2HCO_3^- + Ca^{2+} \qquad (3.8)$$

上式中的Nax和Cax是粘土矿物交换格位上所吸附的钠离子和钙离子。

按（3.8）式，其质量作用方程可表示为：

$$K = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3]^2}{[H_2CO_3]} \qquad (3.9)$$

因为：

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3]}{[H_2CO_3]} \qquad (3.10)$$

将（3.10）代入（3.9），得：

$$K = \frac{K_1[HCO_3^-][Ca^{2+}]}{[H^+]}$$

$$\frac{K}{K_1} = \frac{[HCO_3^-][Ca^{2+}]}{[H^+]}$$

设$K_s = \frac{K}{K_1}$，得

$$K_s = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \qquad (3.11)$$

K_s代表（3.8）反应式的方解石溶度积常数。K_s可根据K_c和K_2值求得，因为

$$K_c = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \qquad (3.12)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \qquad (3.13)$$

式中：K_c代表反应式$CaCO_3 = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$的方解石溶度积常数；$K_2$为碳酸二级解离常数。将（3.13）式除以（3.12）式，得：

$$\frac{K_c}{K_2} = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \qquad (3.14)$$

将（3.14）代入（3.11），得：

$$K_s = \frac{K_c}{K_2} \qquad (3.15)$$

根据第一章所提供的K_c和K_2值，可算得K_s值，详见表3.4。据（3.11）式，可以算得在一定的温度和pH值条件下[Ca^{2+}]和[HCO_3^-]的关系值，详见表3.5。

表 3.4 代表方程(3.11)的方解石溶度积常数(K_s)

温度(°C)	0	5	10	15	20	25
K_s	2.800	2.215	2.135	2.060	1.995	1.930

表 3.5 水与方解石达溶解平衡时的HCO_3^-和Ca^{2+}值(10°C)

HCO_3^-(mg/L)	10	100	1000	1500	2000	备 注
Ca^{2+}(mg/L)	3329.6	333.0	33.3	22.2	16.6	pH = 7
Ca^{2+}(mg/L)	332.9	33.3	3.3	2.2	1.7	pH = 8

在（3.7）式的吸附平衡反应过程中，只要粘土矿物的交换格位有足够的可交换钠，则该反应会一直向右进行，其结果是，水中的Ca^{2+}减少，粘土矿物上的交换性钠不断进入水中，因此，使水保持着与方解石的非饱和状态，使方解石不断的进行溶解。从表3.5中可以看出，在水温为10℃，pH值为7—8的条件下，当水与方解石达到平衡时，水中Ca^{2+}浓度可以保持在很低的水平，而HCO_3^-可以保持在很高的水平。这种理论上的解释说明，上述所列举的水中出现HCO_3^-浓度很高而Ca^{2+}或Mg^{2+}很低的情况就不奇怪了。

但是，对于pH为7—8.5的地下水来说，要使HCO_3^-达到如此高的浓度（>1000mg/L）是不可能的，它必须有大量产生H^+的来源。美国学者认为，水中H^+的供应源是黄铁矿（FeS_2）的氧化作用，其反应如下：



$$4FeS_2(s) + 15O_2 + 14H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3(s) + 16H^+ + 8SO_4^{2-}$$

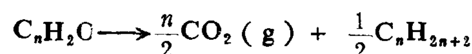
这种反应发生在包气带内，至于下渗水如何把这种来源的H^+带到深部地下水中去，仍然是不甚清楚的问题。

还有些学者认为，深层HCO_3—Na地下水的形成与无机组分（SO_4^{2-}）氧化水中有机物有关，这种反应提供方解石溶解所须的CO_2，其反应如下：



$$2CH_2O + SO_4^{2-} \longrightarrow HCO_3^- + HS^- + CO_2 + H_2O$$

除此之外，褐煤的煤化作用（成岩作用）也可以产生CO_2，其反应如下：



$$C_nH_2O \longrightarrow \frac{n}{2}CO_2(g) + \frac{1}{2}C_nH_{2n+2}$$

在厌氧的地下水环境中，通过无机组分SO_4^{2-}还原而使有机物氧化的反应，必须要有厌氧脱硫菌催化，这个过程经常有带臭鸡蛋味的H_2S产生，这一点可以从井水中很易鉴别出来；此外，SO_4^{2-}还原可使水中SO_4^{2-}浓度变得很低。根据上述特征，就可判定HCO_3—Na水是否与SO_4^{2-}还原和有机物氧化有关，还是仅与方解石溶解和钠钙的阳离子交换有关。

五、结晶岩地质地下水化学成分的形成与特征

来源于岩浆岩或变质岩的结晶岩，一般都含有大量的石英、长石、云母等铝硅酸盐矿物。这些矿物在地下深处高温高压条件下形成，因此它们在地表和土壤带里，甚至在地下

深处数百米、上千米的含水层中，其热力学方面是不稳定的，它们与水接触时产生水解作用。正如第一和第二章中所述，这种作用是非全等溶解，其结果是：Na^{+}、K^{+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、HCO_3^-进入水中，而且形成铝硅酸盐残余物，诸如高岭石、蒙脱石、伊利石等。

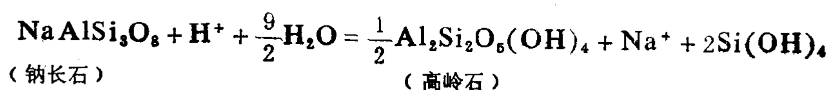
结晶岩地区地下水的特点是，阴离子以HCO_3^-为主，Cl^-和SO_4^{2-}浓度低，甚至是微量；阳离子往往以Na^+为主，其次是Ca^{2+}、Mg^{2+}，K^+浓度最低；相对于阳离子来说，SiO_2浓度较大；矿化度低，多属HCO_3—Na水。在火成岩地，并不象其他岩类地区一样，随着水流途径的延长，占优势的阴离子并不明显向SO_4^{2-}和Cl^-转化。表3.6列举了世界各地火成岩地区地下水和由地下水补给的地表水的主要组分的平均浓度，表中数据充分说明了上述的特点。

表 3.6 火成岩地区地下水及由地下水补给的地表水的主要组分平均值[7]

地　　点	pH	HCO_3^- (mg/L)	Cl^- (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	SiO_2 (mg/L)	Na^+ (mg/L)	K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
1.弗斯吉斯(法)	6.1	15.9	3.4	10.9	11.5	3.3	1.2	5.3	2.4
2.布列丹尼(法)	6.5	13.4	16.2	3.9	15.0	13.3	1.3	4.4	2.6
3.中马席弗(法)	7.7	12.2	2.6	3.7	15.1	4.2	1.2	4.6	1.3
4.阿兰斯泉F(法)	5.9	6.9	<3	1.15	5.9	2.3	0.6	1.0	0.4
5.阿兰斯泉A(法)	6.0	8.1	<3	1.1	11.5	2.6	0.6	0.7	0.3
6.科西嘉	6.7	40.3	22.0	8.6	13.2	16.5	1.4	8.1	4.0
7.塞内加尔	7.1	43.9	4.2	0.8	46.2	8.4	2.2	8.3	3.7
8.乍　得	7.9	54.4	<3	1.4	85.0	15.7	3.4	8.0	2.5
9.象牙海岸(克洛哥,枯水期)	5.5	6.1	<3	0.4	10.8	0.8	1.0	1.0	0.1
10.象牙海岸(克洛哥,丰水期)	5.5	6.1	<3	0.5	8.0	0.2	0.6	<1	<1
11.加里福尼亚(季节性泉)	6.2	2.0	0.5	1.0	16.4	3.03	1.09	3.11	0.70
12.加里福尼亚(常年泉)	6.8	54.6	1.06	2.38	24.6	5.95	1.57	10.4	1.70
13.安大略(潜水)	6.3	24.0	0.6	1.1	18.7	2.07	0.59	4.8	1.54
14.安大略(承压水)	6.9	59.2	0.7	0.8	22.1	3.04	1.05	11.9	4.94
15.马尔加什(高原)	5.7	6.1	1.0	0.7	10.6	0.95	0.62	0.42	0.12

注：1.融雪后泉水，1967；2和3.1967年夏季，干旱几个月后的河水；4和5.常年泉水，1966；6.干旱六个月后，横穿岛上的河流，1967；7.东区河流，旱季，1967；8.归依拉区河流，旱季，1967；9和10.克洛哥区内河流，1965；11.高原和海岸区，旱季，1967；12和13.泉水，1967；14和15. 来自寒武系的冰川砂井水

要充分了解结晶岩地区地下水的形成过程，就必须研究铝硅酸盐的矿物学和热力学。例如，钠长石的非全等溶解反应如下：



$$NaAlSi_3O_8 + H^+ + \frac{9}{2}H_2O = \frac{1}{2}Al_2Si_2O_5(OH)_4 + Na^+ + 2Si(OH)_4$$

（钠长石）　　　　　　　　（高岭石）

其质量作用方程为：

$$K_{钠长石-高岭土} = \frac{[Na^+][Si(OH)_4]^2}{[H^+]}$$

$$\lg K_{钠长石\text{-}高岭土} = \lg[Na^+] + 2\lg[Si(OH)_4] - pH$$

$$\lg K_{钠长石\text{-}高岭石} = \lg\left(\frac{[Na^+]}{[H^+]}\right) + 2\lg[Si(OH)_4]$$

上述反应方程说明，钠长石–高岭土反应平衡条件可用Na^+、$Si(OH)_4$和$[H^+]$来 表示。根据有关的平衡方程就可以编绘稳定场图解。图3、5是钠长石、钙长石、微斜长石等的稳定场图解。

在研究铝硅酸盐矿物地区水化学资料的地球化学解释时，常用的有两种方法。其中的一种方法是，利用实测的水化学资料，并把它们点绘在象图3.5的稳定场图上，根据该点在图上的位置，即可判断该地下水的化学成分是经过什么反应形成的，并能确定所形成的固体产物。许多研究证明，在火成岩区内，地下几百米内的地下水，几乎都点绘在图3.5的高岭土区内；少量的水样点落在蒙脱石区内；几乎没有水点落在水铝矿、云母区内。例如，表3.5的水样数据中，仅有8号水点落在蒙脱石区内，其余均落在高岭土区内。

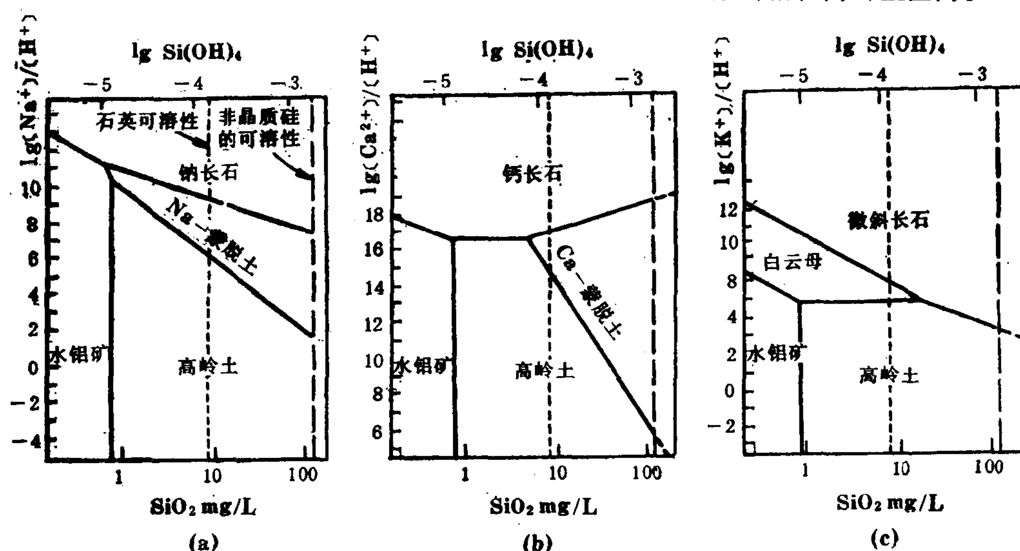


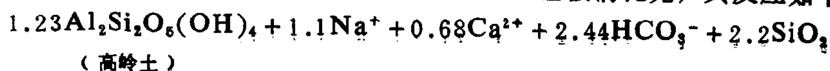
图 3.5 在25℃和1巴时，水铝矿、高岭土、蒙脱土、白云母和长石的稳定关系
（a）水铝矿$Al_2O_3 \cdot H_2O$，高岭土$Al_2Si_2O_5(OH)_4$，Na-蒙脱土$Na_{0.33}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$和钠长石$NaAlSi_3O_8$；（b）水铝矿，高岭土Ca-蒙脱土和钙长石$CaAl_2Si_2O_8$；（c）水铝矿、高岭土、白云母和微斜长石（根据Tardy，1971）[7]

水化学资料地球化学解释的另一种方法是，通过水化资料，以及可能产生的粘土矿物，通过计算程序，恢复被溶解的原生矿物。为了更好地说明这种方法，下面列举一个计算实例。

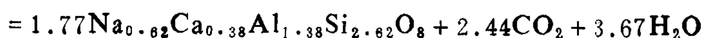
表3.7是一个花岗岩地区季节性泉水的水化学资料。表中上部为泉水实测浓度，下部为减去雪水成分并校正后的泉水浓度。

表3.7中，缺pH值，但从SiO_2及其它离子（Na^+、Ca^{2+}和K^+）的数据来看，该泉水应落在图3.5稳定场的高岭土区内。也就是说，非全等溶解反应的固体产物为高岭土。下面是根据泉水的化学分析数据，恢复被溶解的原生矿物。

第一步：高岭土变回斜长石，使水中的Na^+、Ca^{2+}全被消耗完，其反应如下：



$$\underset{(高岭土)}{1.23Al_2Si_2O_5(OH)_4} + 1.1Na^+ + 0.68Ca^{2+} + 2.44HCO_3^- + 2.2SiO_2$$



$$=1.77Na_{0.62}Ca_{0.38}Al_{1.38}Si_{2.62}O_8+2.44CO_2+3.67H_2O$$

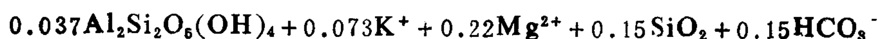
（斜长石）

表 3.7 泉水组分平均值（mol/L×10⁻⁴）[7]

组　　分	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2
泉水实测浓度	1.34	0.78	0.29	0.28	3.28	0.10	0.14	2.73
减去雪水成分后的泉水浓度	1.10	0.68	0.22	0.20	3.10	—	—	2.70

据上述反应式计算，泉水的Na^+和Ca^{2+}全消耗完了；HCO_3^-和SiO_2分别剩0.66和0.52（$mol/L\times10^{-4}$）；Mg^{2+}和K^+仍为泉水原始浓度，分别为0.22和0.20（$mol/L\times10^{-4}$）

第二步：泉水中剩余的Mg^{2+}、K^+、HCO_3^-和SiO_2继续与高岭土反应，变回黑云母，其反应如：



$$0.037Al_2Si_2O_5(OH)_4+0.073K^++0.22Mg^{2+}+0.15SiO_2+0.15HCO_3^-$$

（高岭土）

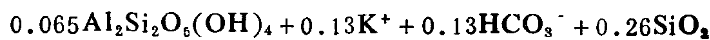


$$=\!=\!=0.073KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2+0.51CO_2+0.26H_2O$$

（黑云岭）

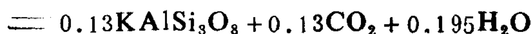
据上述反应式计算，泉水中的Mg^{2+}全被消耗完，K^+、HCO_3^-和SiO_2分别剩0.13、0.15和0.375（$mol/L\times10^{-4}$）。

第三步：泉水中剩下少量的K^+、HCO_3^-和SiO_2继续与高岭土反应，变回钾长石，其反应如下：



$$0.065Al_2Si_2O_5(OH)_4+0.13K^++0.13HCO_3^-+0.26SiO_2$$

（高岭石）



$$=\!=\!=0.13KAlSi_3O_8+0.13CO_2+0.195H_2O$$

（钾长石）

据上述反应式计算，HCO_3^-仅余0.02（$mol/L\times10^{-4}$）；SiO_2仅余0.115（$mol/L\times10^{-4}$），所余的SiO_2还不到泉水原始浓度的4%，在分析误差范围内。

上述计算说明，所恢复的被溶解的原始矿物为斜长石、白云母和钾长石，其结果与泉水所在区域的岩石一致。说明泉水水化学成分的形成与这些矿物的溶解有关，而且是含CO_2的水在封闭系统内与铝硅酸盐反应的结果。

上述的解释，均以纯矿物及标准状态下的热力学数据为依据，并不代表真实系统的实际情况，因为实际上许多矿物含有杂质，并不纯，但这种解释，常常是有效的。许多实际例子业已证实这一点。

第三节　沉积成因地下水化学成分的形成与特征

一、沉积成因水的形成

不论是海相或陆相沉积都是在有水的环境中进行的，沉积物从松散的颗粒（泥和砂）到成为岩石，一般都经历了压实、脱水和固结三个作用阶段。各类沉积物在沉积初期都有许多孔隙，孔隙度很大，原始孔隙度一般都在70%以上（海相淤泥），经成岩固结作用

后，其孔隙度仅有10%左右。贮存在孔隙中的水，从压实到固结成岩，原始沉积物中的水大部被排出，只有一小部分的水仍然留在已成岩的岩层里。被排出来的水，主要向侧向或向上运动，进入孔隙度比较大的沉积物里，贮存起来，而储存着从沉积物中排出来的水的沉积物，不一定是与水同期沉积下来的沉积物。无论是埋藏在原沉积物中的水，或者已排出运动到其它沉积物中的水，只要有不透水的沉积层覆盖，就会被封存于岩石孔隙之中，保存至今。当然，在漫长地质历史过程中，由于经历了各个时期的构造运动，来自大气降水的渗入水循环至地层深处，与沉积时期封存起来的水产生混合，也有些水从岩石孔隙中被驱替出来，因此，很难形成单纯的与同期沉积物一起形成的沉积成因水。所以，本节所述的沉积成因地下水是指与沉积物同期沉积的水。从原沉积物排出运动至其它时期地层中的水，以及与渗入水混合但仍保留有一定比例的与沉积物同期沉积保存下来的水的混合水，这些水统称为沉积成因的地下水。

沉积成因的地下水是相当可观的，例如伯斯特（J.F.Burst，1973）的研究表明，粘土质沉积物在压实作用最初阶段，其含水量由70%—90%减至30%，到相当于蒙脱石脱水阶段，其含水量由30%减至5%。由此可见，如果从压实到固结成岩阶段从沉积物排出来的水仍然保存在地层里，其数量也是不小的。但是，沉积成因的地下水都埋藏在地下几百米甚至几千米的深处，与大气降水成因的渗入水没有或基本没有水力联系，可以说，他们是一种无补给来源或基本上无补给来源的地下水，他们多属地下卤水、油田水或深层地下热水等。这些类型地下水的水文地球化学问题的研究，有助于了解其成因，有助于研究油气运移和聚集，以及指导地下卤水和地下热水的开采利用等，同时，也补充了地下水成因的基础理论，这就是撰写本节的基本目的。

二、沉积成因水水化学成分的形成

沉积成因地下水的化学成分很不相同，其化学成分的形成机理也是相当复杂的，要完全解释清楚某种沉积成因水的化学成分形成过程是很难的事。为此，仅从影响该类型地下水化学成分形成的一些作用着手，并结合一些实例加以说明。

（一）蒸发浓缩作用

沉积物可分为海相和陆相两类沉积物。但是，正如上述所说的，在漫长的地质历史时期里，与沉积物同期生成的水，在经历了从压实到成岩以及各种构造运动的过程中，这些水可能已经迁移出原来的沉积地层（也可能保留在原沉积地层），因此，要判别某种沉积水是海相成因的，还是陆相成因的，不能仅从目前赋存这种水的地层去判断，因为海相地层可能有陆相沉积水，而陆相地层有海相沉积水。

人们在判断是否是海相成因的沉积水时，常常依据海水浓缩过程中残余海水的水化学特征来判断。表3.8是海水蒸发不同阶段某些离子浓度的变化。从$CaSO_4$至$MgCl_2$沉淀阶段，微量元素Br、Li、B、Rb等随浓缩阶段的不断进行，它们在残留海水的浓度也不断增加，其中以Br^-最明显，它是基本上不参与岩石基质成岩作用的唯一离子。溴在浓缩的各个阶段不会形成含溴的矿物，但它是NaCl的类质同像元素，混合在NaCl里，但在残留海水中的Br^-仍占大多数，为86%。因此水中Br^-的浓度可作为海水浓缩程度的标志。例如，奇斯托夫斯基（А.И.Чистовский，1983）[10]曾按地层水中Br^-的浓度进行沉积水矿化度的恢复工作，他以前苏联古比雪夫地区的列比亚日那1号井为例，该井水矿化度为165g/L；Br^-为85mg/L。假定原海水矿化度为36g/L；Br^-为60mg/L，则沉积水的原始矿化

表 3.8 海水蒸发浓缩不同阶段某些离子的浓度

组分	浓缩阶段离子浓度(mg/L)					
	原始海水	$CaSO_4$	NaCl	$MgSO_4$	KCl	$MgCl_2$
Li^+	0.2	2	11	12	27	34
Br^-	65	600	4000	4300	8600	10000
B	6	40	300	310	750	850
Sr^{2+}	7	60	10	1	0	0
Rb	0.1	1	6	8	14	10
I^-	0.05	2	5	7	8	8
Cl^-	19000	178000	275000	277000	360000	425000
Na^+	11000	98000	140000	70000	13000	12000
K^+	350	3600	23000	37000	26000	1200
Mg^{2+}	1300	13000	74000	80000	130000	153000
Ca^{2+}	400	1700	100	10	0	0

注：$CaSO_4$—$MgCl_2$代表$CaSO_4$至$MgCl_2$沉淀阶段，表中离子浓度是指该沉淀阶段后残留海水中的浓度。

度为$36\times85\div60=51$g/L，但井水中的矿化度（165g/L）大于此浓度，他认为是上覆地层岩盐淋滤进入该地层的结果，

（二）阳离子交换作用

按苏林分类，$\gamma_{Na}/\gamma_{Cl}<1$，$\frac{\gamma_{Cl}-\gamma_{Na}}{\gamma_{Mg}}>1$，属氯化钙型水，他认为，这种类型的地下水是深部环境中的地下水。尽管在花岗岩风化裂隙潜水、盐渍化灌溉区及青海一些湖泊也有氯化钙型水，但是，在封闭性好的厌气深部地下环境中，特别油气田地下水，广泛出现氯化钙型地下水。

关于氯化钙型地下水的形成，到目前为止，仍然存在着各种学说，诸如沉积说、渗入说、内生说、重力分异说等等，其中沉积说获得比较多的学者的支持。在沉积说中又以阳离子交换的解释比较普遍。所谓沉积说，实质是指氯化钙型水在海盆沉积过程中由氯化物盐水及卤水演化形成的。

在海盆沉积物中，含有大量的氯化物盐水和卤水，Na^+浓度很高，当这种沉积水遇到交换性钙离子的沉积物时，就会产生Ca-Na阳离子交换，结果，固相的Ca^{2+}转入液相，而液相的Na^+转入固相，使沉积水中Ca^{2+}增加，其反应如下：



$$2Na^+ + Cax \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Nax$$

式中，Cax和Nax是吸附在固相上的离子。由于两个钠离子交换1个钙离子，因此，交换反应的结果使水中矿化度有所降低。从理论上讲，上述反应可以形成氯化钙型水。但是值得注意的是，海盆沉积物富含交换性钠，并不富含交换性钙，因此，海盆沉积物中的沉积水在压实到成岩过程中，运动到富含交换性钙的陆源沉积物孔隙中时，上述反应才能进行，否则不会产生Ca-Na交换反应所形成的氯化钙型水。

关于氯化钙型水的形成阶段问题，尚有不同观点。Г·Н·卡明斯基及А·Н·布涅耶夫认为，变质作用是在海盆中进行，经过变质后的水再受到埋藏封存；Н·В·塔吉耶娃认为，

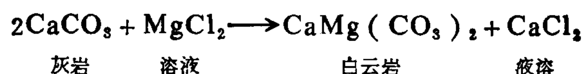
海水在淤泥沉积阶段中经受变质，然后再封存起来；B·A·苏林认为，变质作用在深部环境中，水的矿化度是由于地下水蒸发的结果而增高。

从理论上讲，陆缘海发生海退时，富含Ca^{2+}的陆源水进入海退不久的地方，与富含交换性钠离子的海相粘土质沉积物产生Ca-Na交换，即液相的Ca^{2+}与固相中的Na^{+}产生交换，这种交换不会形成氯化钙型水。与此相反，海侵时，富含Na^{+}的海水与富含交换性Ca^{2+}的陆源沉积物产生Na-Ca交换，即液相中的Na^{+}与固相中的Ca^{2+}产生交换，这种反应可形成氯化钙型水。

总之，用阳离子交换机理去解释沉积成因的氯化钙型水的形成时，应进行具体的综合的分析，不能武断地下结论。

（三）次生白云岩化作用

在古盐盆中，石盐沉淀后，残余卤水具有氯化镁质成分，这些含镁高的卤水在深部环境中，与石灰岩相互作用，并使其变为白云岩，这种作用称为次生白云岩化作用，其反应如下：



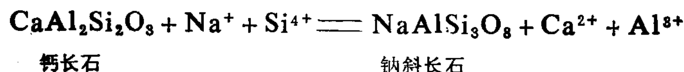
$$2CaCO_3 + MgCl_2 \longrightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaCl_2$$

反应的结果，使氯化镁质卤水变为氯化钙型卤水。

为了证实上述理论，一些学者进行了与此有关的试验。H·K·弗拉索娃和M·Г·亚利亚什柯进行了下列试验：在150℃及200℃温度下，使氯化镁质溶液与固体碳酸钙反应，结果溶液中的镁为固相中的钙所代替，而原始溶液及最终溶液中钠的含量无变化；在200℃时，固相物质主要为白云石，而这时所得的溶液与依尔库茨克的天然氯化钙型卤水相似。Г·И·基欣及C·И·巴霍莫夫进行了另外的试验：海水与含碳酸钙的岩石作用，温度为20℃—100℃时，不形成CO_2，镁在海水中的浓度不显著降低；温度高于100℃时，可观测到海水中镁浓度急剧下降，而钙增加，并放出游离CO_2；不含碳酸盐的岩石与海水作用，水中镁含量未显示影响。上述实验证明，次生云岩化作用发生于100℃以上的温度条件下。尽管岩石学家认为次生白云岩化作用分布有限，但应用它来解释沉积成因的氯化钙型卤水还是有用的。

（四）钠长石化作用

人们发现，氯化钙型卤水不仅在白云岩中遇到，同时也出现于火山成因的沉积物里。对于这种卤水有人以钠长石化解释。他们认为，进行钠长石化作用时，斜长石结晶格架中的Ca^{2+}和Al^{3+}相应被卤水中的Na^{+}和Si^{4+}所代替，使钙长石转化为钠斜长石。在受压的条件下，从能量的角度出发，这种解释是合适的，因为，Ca^{2+}和Al^{3+}的离子半径（分别为1.04×10^{-8}cm和0.57×10^{-8}cm）比Na^{+}和Si^{4+}的离子半径(分别为0.98×10^{-8}cm和0.39×10^{-8}cm）要大，其反应如下：



$$CaAl_2Si_2O_8 + Na^{+} + Si^{4+} = NaAlSi_3O_8 + Ca^{2+} + Al^{3+}$$

（五）胶体状淤泥沉积物的各种作用

海相沉积物有陆源泥砂的堆积、海水沉淀所产生的化学沉积及生物堆积，其中沉积成因地下水成分形成最有意义的是胶体状淤泥沉积物，这种沉积物含有大量的有机物和各种微生物，是一个十分有利于生物化学及物理化学作用的场所。因此有的学者认为，沉积成

因地下水的形成在海盆沉积初期就开始了。表3.9归纳了各种作用对淤泥溶液成分改变的影响。各种作用影响的结果使淤泥水成分发生改变：SO_4^{2-}减少HCO_3^-增多，pH增高；阳离子中Na^+和Mg^{2+}有所减少，形成灰岩或白云岩；水中出现H_2S。

表 3.9 淤泥溶液成分改变一览表（与海水相比）

组分		淤泥溶液成分含量的变化	作用因素
阴离子	Cl^-	无变化	
	SO_4^{2-}	消失	脱硫酸作用
	HCO_3^-	增加	脱硫酸作用
	HCO_3^-	减少	碳酸盐沉淀
	Br^-	稍有增高	
	I^-	增大很多	由有机物分解转入溶液
阳离子	NH_4^+	增大很多	蛋白质分解
	Na^+	减少	阳离子交换作用
	Ca^{2+}	减少	碳酸盐沉淀
	Ca^{2+}	增大	阳离子交换作用
	Mg^{2+}	减少	白云岩沉淀
其它	H_2S	出现	脱硫酸作用
	H_2S	消失	与铁化合形成含铁硫化物
	N_2	出现	反硝化作用
	CH_4	出现	细胞及蛋白质分解
	pH	增高	脱硫酸作用
	$\gamma Na/\gamma Cl$	减低	
	Cl/Br	略有变化或无变化	

海洋研究的大量资料表明，存在着三种化学成分有明显差别的淤泥水：

（1）第一种：个别元素有微小变化，但总体上仍保持海洋型的氯化物—〔硫酸盐〕—钠—镁水；它分布最广，世界大洋的大部分面积属此类淤泥水。

（2）第二种：几乎不含硫酸盐的碱性氯化物淤泥水；它的分布是局部的，一般在富含有机物的海洋边缘、陆缘海盆的沉积物中，也可以在内陆海沉积物的表层中。

（3）第三种：几乎不含硫酸盐的氯化物—钠—钙水；它主要分布于内陆海的深层沉积物中。

淤泥水化学成分的改变仅是在沉积早期，当淤泥受上覆沉积物压力而压实时，相当一部分淤泥水被压出而进入孔隙较大的沉积物中，其化学成分还要进一步改变。但是，在研究沉积成因的地下水时，不可不注意沉积早期淤泥水的化学成分。

总之，以上仅阐述了海相成因沉积水形成过程中的一些作用，有些作用在陆相成因沉积水形成过程中也可能出现。实际上，沉积成因地下水化学成分形成过程是相当漫长的，其经历的各种作用也是十分复杂的，要把它的形成过程阐述清楚难度很大。在研究这个问题时，不仅涉及水本身，而且涉及岩相古地理、构造特点及发展历史，以及古水动力场的演

交等等。深层卤水及油气田中油田水方面的研究，在沉积成因地下水的研究方面作了许多工作，读者要深入了解这方面的问题，可参阅有关文献。

第四节 火山成因——热水循环系统地下水成分的形成与特征

一、现代热泉的基本类型及成分特征

（一）现代热泉成分的基本特征

据E·K·马尔欣宁的计算，在地球存在的45亿年里，火山喷发出来的固体物质为全部岩石圈固体物质的一半，火山喷发出来的水为现代大洋水的一半。我们姑且不去评论这种计算的准确性，但我们应承认在水圈里确实存在来自地壳深部的水，正如前面所述，我们称它为初生水（或岩浆水）。这种水除随火山喷发外，在火山喷发停止后，还可以在热泉、泥火山口处以及含碳酸、硫酸、水汽等喷气孔的蒸汽里见到。

现代热泉是指与现代火山活动有关的热泉，它主要分布于现代火山或熄灭不久的火山区，以及新构造运动剧烈区内。这种来自地壳深部的水多半是沿着大断裂中的裂隙上升至地表，在其向地表运动过程中，必然要与沉积成因的地下水及渗入成因的地下水混合，所以它已经不是纯粹的初生水，而只不过带有初生水的特征的混合水而已。因此，这种水的成分很复杂，但它们仍然有一些共同的特征：

（1）As、V、Fe、Ge、Si、Al、Ga、Rb等微量元素的含量相对较高。

（2）多含有气体，诸如CO_2、H_2S、H_2、N_2、CH_4等。

其水化学类型变化较大，可能是呈弱酸性的Cl-Na盐水，也可能是呈弱碱性的HCO_3-SO_4-Na型淡水。例如，据巴斯柯夫等（1975）对环太平洋弓形带热水的128个全分析资料的统计，其平均成分为（弱酸性Cl-Na盐水）为：

$$M_{8.98}\frac{Cl_{80}SO^{4}_{16}[HCO^{3}_{4}]}{Na_{84}Ca_{21}Mg_{11}[K_{4}]}pH6.4$$

这个地区是典型的现代火山及地震活动强烈地区。

据И·C·罗蒙诺索夫（1974）对贝加尔湖热水区34-78个全分析资料统计，其平均成分为（HCO_3-SO_4-Na淡水）：

$$M_{0.98}\frac{HCO^{3}_{49}SO^{3}_{43}Cl_{18}}{Na_{70}Ca_{20}[Mg_{8},K_{2}]}pH_{7.7}$$

（二）现代热泉的基本类型

在现代火山口逸出的气体中，蒸汽占绝大部分，此外，还有CO_2、CO、SO_2、SO_3、H_2、HCl、HF、H_2S、SiF、CH_4、Cl、N_2等。高温喷气孔（180—700℃）以HCl、HF、SO_2、CO_2、H_2、NH_3、CH_4、H_2S和N_2为主；中温硫质喷气孔（100—180℃）以H_2S、CO、CO_2、CH_4、N_2、SO_2和H_2为主；低温喷气孔（<100℃）以H_2S、CO、CO_2、CH_4和N_2为主。有人计算过，在600℃时，氧化还原条件不同，其气体成分也各异。氧化环境，$CO_2 > H_2S$；弱氧化到还原环境，H_2S和H_2为主；强还原环境，可出现CO和NH_4。

现代热泉类型的划分有多种方法，下面主要按其气体类型分类。

1.碳酸—硫化氢水

这种水经常出露于现代火山口及坡地，有时存在于不出露地表的热水系统中。气体中不仅有H_2S及CO_2，而且还可以有HCl、HF、SO_2等。火山口的温度可达700℃，pH值低，Eh值高(300—800mV)。矿化度可达15—20g/L，阴离子中以SO_4^{2-}或SO_4^{2-}及Cl^-为主，阳离子中H_2、Fe、Al、NH_4^+起重要作用，一般有Na、Mg、Ca等的存在。

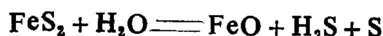
水中总H_2S含量达10mg/L时，即可称为硫化氢水。水中总硫化氢包括游离H_2S、HS^-、$S_2O_3^{2-}$、SO_3^{2-}及S^{2-}等。硫化氢水主要是指含H_2S气体的水，其它都是其氧化过程中的产物。

水中高浓度的H_2S主要是生物起源的，硫化氢水多在封闭的还原条件下形成。但当有含石膏岩层和泥岩层存在时，即使在地表浅处，也可以出现生物化学作用，从而生成硫化氢水，但一般规模较小。

在自然界中，很少见到有饱和的H_2S水存在，这主要是由于岩层中或多或少地存在着铁的缘故。因为铁的存在，在生物化学作用下，有可能生成水陨硫铁（$FeS \cdot nH_2O$），最后生成黄铁矿，从而减少了H_2S的含量。

硫化氢气体的含量往往同水的矿化度和水化学类型有密切关系。构造封闭性良好时，往往形成H_2S的高含量（有时可达150mg/L）的水，为高矿化的氯化物型水，成因上常属古埋藏海水。构造封闭条件不好的地区，则形成H_2S含量较低的水，其矿化度通常为中等，水化学类型为氯化物—硫酸盐型或其它复杂的水化学类型。在泥炭沼泽地区，由于水中H_2S是由硫酸盐在浅部还原条件下形成的，故H_2S含量及矿化度都是较低的。

除了上述生物化学起源的H_2S外，还有来自火山气体及由热变质作用所形成的H_2S。一些与现代火山有关的温泉中，有一部分H_2S可由岩浆直接分泌而来，另一部分则由于金属硫化物在高温下与水作用而产生，即：



$$FeS_2 + H_2O = FeO + H_2S + S$$

有人认为，在温度超过45℃的热水可以与黄铁矿作用生成H_2S。但应当指出，非生物化学作用起源的H_2S通常规模有限，因此一般不能形成硫化氢矿水床。

在野外，根据H_2S的强烈气味（臭鸡蛋味）来判断硫化氢泉。另外，由于出露地表以后，部分H_2S被氧化成自然硫，因此在H_2S泉的泉口处常可以见到淡黄色的硫华。

2.氢-碳酸水

这种水目前知道仅有以蒸汽泉形式出露于冰岛。具有这类气体的热水系统温度达350℃，H_2的含量很高。这种系统形成于线状断裂带及环状火山构造带。一般富水性好，水动力条件也好，排泄量大。在蒸汽凝结水中阴离子成分以SO_4^{2-}、HCO_3^-及$H_3SiO_4^-$为主，深部液相中以HS^-及HCO_3^-为主。阳离子以Na^+为主，矿化度一般小于2g/L，在泉出口处测量得Eh值较低（Eh = -300—0mV）。弱碱性，H_2SiO_3含量可达数百毫克/升。在海岸附近，这类热泉可有氯化钠成分，矿化度增高。

3.碳酸水

这种水分布较广，一般出露于现代火山及新近熄灭（早第四纪）火山区的大断裂带。含气体多，CO_2含量占游离气体体积总量的90%左右，其浓度为0.5—3.0g/L。有时可以“干”气流的形式出露地表，泉华多。可以说这是一种由于供热强烈而引起的在储集层中形成的气态流体。出露温度一般为20—100℃，H_2SiO_3含量较高，可达200mg/L，Eh值变

化在0—250mV范围内，pH值一般为6～8，但亦有例外，东非某地的苏打水，pH值达9—10，矿化度变化范围很大，由<1g/L到>300g/L，分布最广的是重碳酸盐水。以Na^+为主，亦可见到与白云质岩有关的重碳酸镁水。重碳酸盐水的矿化度一般不超过5g/L，但是刚才的实例，东非的情况又是例外，是重碳酸-碳酸-钠水，矿化度一般达20—37g/L，而在个别点上达76g/L。温度变化于37—96℃范围内。属硫酸盐水的碳酸泉较少，堪察加和意大利中部有此例子；但氯化物水的碳酸泉不少，有些为Cl-Na-Ca水，其中CO_2的含量可达200—500mg/L。

碳酸水中CO_2主要来源于岩石的高温变质作用。据实验研究表明，当将片岩加热到360℃时，分离出来的气体中的CO_2含量达93.7%。因此，在近期岩浆活动（侵入作用或火山作用）地区，岩石受高温作用，在影响范围内便会有大量CO_2组分分逸出来。许多研究者认为，绝大多数的碳酸水均分布在近期或第三纪以来的岩浆活动地区。尽管古老的岩浆活动地区也曾有过大量的CO_2释放出来，但由于地质年代已久，它们已基本上逸散殆尽而无法保留到如今。只有在个别地区具有保存CO_2至今的条件时，才可形成现今的碳酸水。由此可见，碳酸水的形成除了具有有利的地质构造、地层岩性、高温变质作用和水动力条件等条件之外，尚应有较好的盖层条件、使CO_2不至逸散掉。

碳酸水的矿化度和水化学类型多种多样，但由于岩浆活动地区多是急剧上升和强烈切割的山区，故碳酸水多半是低矿化的重碳酸型水。当碳酸气饱和了古代埋藏海水时，也可形成高矿化（矿化度达30g/L）的氯化物水。

在温度方面，碳酸水可以是冷的，也可以是温的、热的，但以冷者居多。

现代火山活动地区也能产生碳酸水，这时CO_2可直接由岩浆分泌而来，另一部分是由热变质作用产生。现代火山活动区，碳酸泉经常是热泉，有时也可能是间歇泉。

碳酸水在出露地表时，因压力降低散失部分CO_2，因此在泉口附近常形成钙华，这是判别碳酸泉的一个重要标志。

4.碳酸-氮水

亦可称为氮-碳酸水。它比较广泛分布于现代火山区。除CO_2及N_2气外，还含有CH_4，H_2S等。出露处水呈碱性，Eh值为0—+250mV，它的性状与碳酸水相似，仅受热程度较小，含气量较小。

5.甲烷及甲烷-氮水

出露于现代火山区自流盆地中，亦可以是山间盆地、山前拗陷及某种类型的地堑等。在深处（自流盆地中）温度变化大，可以从<50℃—>200℃；pH值变化大(5—9)；Eh值低（-250—0mV）。

6.氮热水

一般是碱性水，pH值为8—10，出口处温度低于沸点，既使在2km左右深处该水温度一般也不大于150℃，气体中几乎全部为氮所占，可达气体体积总量的95%—99%。Eh值一般为10—160mV。有时由于氢硫离子的存在可形成弱还原环境。这类水广泛分布于现代火山作用影响范围以外的地区。一般分布于新构造断裂带。氮热水矿床一般形成于叠加在巨型构造上的较狭窄的地堑中。水的化学成分可以是多样的，一般为<1g/L的重碳酸-钠水，但亦可见到10—20g/L的氯化物-钠-钙水。

二、热水溶液成因

在研究热水溶液形成的主要因素与作用时，经常力图阐明以下一些问题：即热水的分布规律，水本身的成因以及其中溶解物质的来源、热源、现代热水溶液在成矿作用中所起的作用，蒸汽泉的动力学特点，资源评价及实际利用的可能性等问题。这里，仅就有关水文地球化学的一些问题，即水的来源，溶解物质的来源及各种成因类型水的原始成分等作一些探讨。

（一）热水溶液中水的来源

这是一个由来已久的争论问题。本世纪30—40年代，许多地质学者（林格仑等）把热泉视为由岩浆起源的孤立的（与周围隔绝的）动力系统，水与其中的迁移组分的主要来源是岩浆本身。到了50年代中期一些水文地质学者（奥弗琴尼柯夫等）提出热水溶液是受到地球内热烘烤的自流盆地型重力水，其中初生水组分十分有限，一般认为不超过5％。随后，有些学者采用同位素技术进行研究，获得的结果说明热水与地表水的同位素成分十分相似，上述论断得到进一步证实。热水中的δD值的确与地表水基本一致，但亦有些地方，如日本、美国、冰岛等的热水中亦曾发现氘的浓度与地表水稍有差别，这一般解释为是由于离补给区的远近及高度位置不同所致。$\delta^{18}O$的资料，基本上相近，但与地表水相比，热水有富集^{18}O的现象，对于这个事实，是以热水与铝硅酸盐接触过程中发生氧的交换作用予以解释的。总之，学者们，（包括D·怀特）根据同位素资料更进一步证实了初生水组分很少，不超过5％的结论。D·怀特在后来的研究中发现这个数字太小了，并稍稍增大了这个数值，说可达10％或更大些。这是个难题，因为实际上，至今尚无真正的初生水样，亦无真正初生水应有的氢、氧同位素的数据。所以目前研究的δD及$\delta^{18}O$仅能作为一方面的参考标志。因此有的学者提出应该考虑综合标志类，其中包括计算热源强弱。

有些学者对热水系统的水文地质条件及热均衡综合分析后得出结论：单靠渗入水运动过程中由区域性热流的传导所得的热量是不足以保证这些系统的正常运转的。D·怀特对美国一热水系统进行过计算，要使水温达170℃，那么热水至少要含有35％的由深部上来的含热量为2085J/g的热汽。B·B·阿维列也夫对堪察加的热水系统进行计算，得出这些热水活动与酸性火山作用是共生的，而且这两种作用是由同一种原因造成的，即由高温内生成因流体进入地壳上层引起的。他对间歇泉谷进行计算的结果表明：进入这里的含热量为2919—3336J/g的内生成因蒸汽量为40kg/s，约为总热水量的25％。对冰岛有些海边热泉以前曾认为是由54％的渗入水与46％的海水组成，随后经各方面综合计算得出，它们是由57％的海水，18％的大气降水及25％的与岩浆源有关的水组成。

（二）溶解物质的成因

过去，一般认为热水溶液中的物质来自岩浆，具体的说法很多，这里不一一细述。但是，近十余年来的研究结果表明：不论是热水溶液中的水本身，还是溶解于其中的物质，均可分为初生的、岩浆的、变质成因的、埋存的以及大气起源的几个部分。哪些为主，哪些为次，哪些缺失，取决于热泉形成的具体条件。正如B·И·斯米尔诺夫（1976）所指出的，溶解于热水中的不同起源的组分，在地壳发展过程中会改变它们各自的相互作用。有人在总结人为热源地区的试验后指出，不论有无岩浆的侵入，只要地壳上部具备相似的热动力条件，那么所产生的气体组分是很相似的。因此可以说，在热动力条件相同的地带中，元素在水环境中的分布与迁移的一般规律应该是一致的。在地壳不同地段所形成的热水成分的特殊性，主要取决于岩性条件（岩石圈是水中溶解物质及气体的主要来源），其

次是水-岩相互作用的性质及作用阶段（时间长短）。

（三）初生水和再生水的成分

初生水是指由岩浆分逸出来的水，这是1902年鸠斯提出来的；在高温条件下，岩石和矿物结合状态的水（结构水、结晶水、沸石水等）转变为游离状态而进入现代地下水圈，这种水称为再生水。1940年，苏联学者A·M·奥弗琴尼柯夫认为，在现代热水中并未发现初生水，不宜过高估计初生水的作用。实际上，岩浆中是有水存在的，高温条件下结合状态水转变为游离状态水也是必然的现象，因此，在一些热泉水的组成中含有或多或少的初生水或再生水也是可能的。但是，在地质环境里要寻找纯属这两种水组成的热泉几乎是不可能的。从理论上讲，在不受其它地质环境影响或干扰的玄武岩系地区的热泉，或许含有更多一点的初生水或再生水的组成，因此我们选择冰岛的热泉作为对象来讨论。

冰岛的热水是世界有名的，热泉遍布这个岛国，其热泉水化学成分有如下特征：

（1）除高温区有一些酸性的较高矿化度（5g/L）的热水外，多属0.15—1.5g/L的低矿化度热水；

（2）热水中SiO_2含量很高，高达1000mg/L；

（3）除海岸附近的热水因受海水的影响出现氯化钠热水外，其余热水的Cl^-含量都很低，因为玄武岩中氯的含量很低；

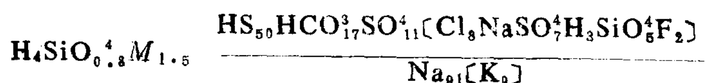
（4）高温热水系统蒸汽的成分中，阴离子以HCO_3^-和HS^-为主，阳离子以Na^+为主，K^+含量比Na^+低一个数量级，Mg^{2+}含量很低。

热水蒸汽的主要组分为Na^+、K^+、$H_3SiO_4^-$、HS^-、SO_4^{2-}、$NaSO_4^-$及未分解的SiO_2和碳酸，蒸汽混合物的成分如下：



$$H_4SiO_{0.63}^{4}M_{1.5}\frac{H_3SiO_{41}^{4}HS_{26}SO_{23}^{4}[Cl_5HCO_4^3F_1]}{Na_{90}[K_9Ca_1]}$$

经计算推断，地下深部热水成分为：



$$H_4SiO_{0.8}^{4}M_{1.5}\frac{HS_{50}HCO_{17}^{3}SO_{11}^{4}[Cl_8NaSO_7^4H_3SiO_5^4F_2]}{Na_{91}[K_9]}$$

在中央热水带蒸汽凝结水中，阴离子中SO_4^{2-}含量最高。同位素研究结果表明，蒸汽凝结水和热水的硫同位素成分相吻合，说明蒸汽凝结水中的SO_4^{2-}是深部硫化氢氧化的结果。

上述结果表明，冰岛热水为硅酸-钠热水，它可以表征现代火山作用区深部玄武岩剖面中热水的特征。实验资料证明，在高温下，水与花岗岩作用时也形成同样的硅酸-钠溶液。这就说明，冰岛现代热泉水可能是水与花岗岩在高温条件下相互作用的结果。在陆壳火山活动区，经常有含海洋盐类的火山沉积岩，估计那里深部流体的成分应该是另一个样，二氧化碳、硅酸及硅金属含量相当高，Cl^-含量也较高。Cl^-可能来自海相沉积岩的变质带。

以上所述的冰岛热泉水化学成分的特征，并不等于是初生水或再生水的特征，最多也只是这种水中初生水或再生水的成分所占比例较明显而已。

热泉是热水的一种，上面所述，只是从火山成因的地下水的角度去讨论的。其实，热水并不一定是火山成因的，许多埋藏在地下，并不以泉的形式冒出地表。关于热水的其它问题，普通地质中已述及，此书不再包括此内容。

思考题及习题

1.简述土壤层中的水-岩作用过程，并说明CO_2、O_2及CH_2O（有机物）的作用。

2.已知一水样分析数据：水温，$t=15℃$，pH = 7.5，$HCO_3^- = 183mg/L$。假定浓度等于活度，请计算p_{CO_2}值（提示：利用$K_{CO_2}=[H_2CO_3]/p_{CO_2}$及$K_1=([H^+][HCO_3^-])/[H_2CO_3]$这两个方程）。答案：$p_{CO_2}=10^{-1.44}$巴

3.用碳酸平衡机理，解释溶洞中石钟乳的形成。

4.一灰岩含水层，水与灰岩中的方解石达到饱和状态；当地下水在向前流动时，遇到石膏层，水与石膏达到饱和状态；再向前流动又遇到含蒙脱石的页岩层，并以泉的形式出露地表。假定地下含水系统为开系统。请问：地下水在整个流程中，其主要化学成分（HCO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、Ca^{2+}）在浓度上有什么变化，其水化学类型有什么变化？

5.在一个复杂的沉积岩深层地下水系统中，地下水在区域流的方向上，HCO_3^-明显升高，而SO_4^{2-}明显下降，请问：什么样的地球化学过程使上述阴离子浓度有如此明显的变化？

6.在花岗岩的风化裂隙水中，主要的阴阳离子是哪些？常见的水化学类型是哪种？并说明你的结论的水文地球化学依据，并写出水-岩作用反应式。

7.有两个地下水系统，在各自的流程中，同样都遇到灰岩和白云岩，但其相遇的顺序不同：A系统，先遇白云岩，后遇灰岩；B系统，先遇灰岩，后遇白云岩。假定水温均为15℃。请问：在整个地下水流程中，产生哪些地球化学反应？水流过这两个系统后，它们的γ_{Mg}/γ_{Ca}有什么区别。

8.试述沉积成因水的形成过程。

参考文献

〔1〕 北京地质学院水文教研室，1962，专门水文地质学（下册），中国工业出版社。

〔2〕 加弗里连柯，E.C著（孙杉译），1981，构造圈水文地质学，地质出版社。

〔3〕 王大纯等，1980，水文地质学基础，地质出版社。

〔4〕 沈照理（主编），1986，水文地球化学基础，地质出版社。

〔5〕 中国科学院地质所地热组，1973，地热研究论文集，科学出版社。

〔6〕 王庆棣等，1976，地热研究与热水勘探中的地温测量方法（地热专辑），地质出版社。

〔7〕 弗里 ，R.A.，彻里，J.A.（吴静方译），1987，地下水，地震出版社。

〔8〕 Forcella, L.S. 1982, Geochemistry of Thermal and Mineral Water in the Cascade Mountains of Western North America, Ground Water, V.20, No.1.

〔9〕 Langmuir, D. 1971. The Geochemistry of Some Carbonate Ground Waters in Central Pennsylvania. Geochim. et Cosmochim. V.35, p.1023—1045.

〔10〕 Thoth, J., 1980, Cross-Formational Gravity Flow of Groundwater, A Mechanism of the Transport and Accumulation of Petroleum (The Generlized Hydraulic Theory of Petrolerm Migration). Problems of Petroleum Migration AAPG Stadies in Geology, No. 10.

第四章　水的地球化学循环

就资源而论，地下水是水资源的一部分；就环境而论，地下水是水环境的一部分；就物质组成而论，地下水是地球物质的组成部分。地下水是地球内一种十分活跃的物质，它不仅仅参予地壳中的水循环，而且在成岩、成矿及地壳的演化中起重要的作用。这种作用是相当复杂的，还有许多未知的问题，目前还很难论述清楚。本章的目的不是在论述问题的全部，而是把问题提出，以开拓读者的思路。

第一节　地下水圈的概念

水圈由大气圈的水、地球表面的水及地球内部的水三部分组成。地下水圈是地球内部的水。

一、“地下水”一词的概念及其相态

一般来说，地下水是指渗入地下贮存于岩土空隙中的水。我们姑且不去讨论应如何给“地下水”一词一个严格的科学的定义，但必须说明的是，这里所指的“地下水”是地球内部各种相态水的总称。它可能是液态的、气态的、固态的；它可能赋存于空隙中，也可能是岩石、矿物组成的一部分；它可能是自由水、结合水或矿物结构水。

从热力学条件考虑，地下水圈内随深度的增加，水的相态出现很大的变化，可划分为五个水文物理带：

（1）具有严格的完整的水结构的固体水带。它分布于地球表面的极圈（北极、南极）、雪线以上的地区及多年冻土区。

（2）液体结构水带。处于0—398℃和（1—25000）×10^5Pa下，上部为液态水，下部为水汽混合层，其下界深度达10—15km，最深可达80km。

（3）具有聚群态结构的实流体带。处于450—700℃和（3—50000）×10^5Pa条件下，此时氢键已破裂，其下界深度达11—160km。

（4）水的单分子带。处于700—1000℃和（5—10）×10^9Pa的条件下，其下界深度达30—270km。此带为高热流带，水已不是溶剂，而是化学反应的参加者。

（5）水的离解分子带。此时水分子已不存在，它相当于地球内部的玄武岩层。

从水本身存在的形式而论，地下水圈中的水有自由水、结合水及矿物结构水。

自由水亦称重力水，它是在重力作用下能自由流动的水，它存在于岩石圈里的空隙中，它的特性已在第二章中阐述。

结合水是靠静电引力吸附在固体表面的水，它的一些基本特性在《水文地质基础》一书中已有阐述。表4.1是绝对中性状态自由水和结合水某些特性参数的对比。

表4.1是什瓦尔采夫利用结合水的离解常数值，采用范霍夫关系式（平衡常数与绝对温度之间的关系）所算得的蒙脱石土中结合水的绝对参数值。从表4.1的数据可以看出：结合水的离解常数为$10^{-7.15}$，自由水的离解常数为$10^{-14.00}$，前者比后者高7个数量级，说

表 4.1 绝对中性状态时自由水和结合水的特性参数[1]

水的特性参数	自由水	结合水
pH	7.0	3.6
Eh (V)	0.40	-0.15
P_{O_2}(×101325Pa)	$10^{-27.88}$	$10^{-5.88}$
P_{H_2}(×101325Pa)	$10^{-27.56}$	$10^{-5.56}$
离解常数	$10^{-14.00}$	$10^{-7.15}$
分解常数	$10^{-83.1}$	$10^{-17.0}$
ΔGf(H_2O,kJ/mol)	-237.2	-157.7
ΔGf(OH^-,kJ/mol)	-157.3	-25.5
密度(g/cm^3)	1.0	1.4
介电常数	78.3	10—20

明结合水的离解程度急剧增大；结合水与自由水比较，H^+和OH^-含量高得多，氢的分压（p_{H_2}）及氧的分压（p_{O_2}）也较高，但pH和Eh值较低。这两种水的特性参数的差异说明，结合水的热动力学稳定性较低；结合水另一个重要特征是，它的溶解性能低，这与氢键数的减少有关。结合水的特性还应该进一步研究，因为在研究水的地球化学循环时，需要这方面的资料，例如，在成岩、变质、成矿及地下水化学成分形成的研究中，要考虑自由水与结合水特性的差异。

矿物结构水存在于矿物结晶格架或晶包间，它可分为三种：

（1）结构水：它不是以H_2O的形式存在于结晶格架里，而是以OH^-和H^+的形式存在于结晶格架里。铝硅酸盐矿中的结构水就是以这种形式出现的。

（2）结晶水：以水分子（H_2O）的形式存在于矿物的结晶格架上。如$CaSO_4 \cdot 2H_2O$（石膏）。

（3）沸石水：以水分子的形式存在于晶包之间，无固定水分子数量。例如Na_2Al_2-$Si_4O_{12} \cdot nH_2O$（方沸石）。

结构水在常温常压下，矿物风化便可分解出来；结晶水只有在高温高压下才能分解出来；沸石水在常温常压下即可逸出，在逸出数量取决于空气温度。

二、地下水圈中水的数量的估算

一般地下水总量的估算仅考虑地下2km以内的水，而且主要是自由水；而这里所说的地下水圈水的总量的估算，包括整个地球内的水，而且除自由水以外，还包括结合水及矿物结构水。有人估计[2]，在莫霍面以上（即地幔以上），总水量为$10.5\times10^8km^3$，其中康拉德界面以上的水为$5.7\times10^8km^3$（重力水为$1.5\times10^8km^3$，约占1/3，其余形式的水为$4.2\times10^8km^3$），康拉德面与莫霍面之间的水约为$5\times10^8km^3$。它们的具体分配见表4.2。由于这种估算难度很大，所以不同学者所得的数据不尽相同。这里没有必要讨论其估算的精确程度，但从上述估算的数字来看，不算地幔里的水，其数量也是相当可观的。因此可以预料，在地壳中水的地球化学循环中，水的作用是巨大的。

表 4.2　地下水圈中水的总量（据捷尔普里兹）[2]

水的分配		体积（$\times 10^8 km^3$）	质　　量	
			10^{23}(g)	百分比（%）
全部地下水		10.5	10.5	100
岩石圈里	大洋型	1.8	1.8	17
	大陆型	8.7	8.7	83
岩石里	沉积岩	1.9	1.9	18
	结晶岩	8.6	8.6	82

第二节　地壳中水的地球化学循环

一、水在地球中的全循环

水的地球化学循环总是与水循环紧密相连的，所以，在讨论水的地球化学循环之前，首先应了解水循环。图4.1表示了水在地球中的全循环模式。图4.1与一般表示水循环的图式的差异在于：前者不仅表示水在地球表面及地壳表层（一般是地下2km深度内）的循

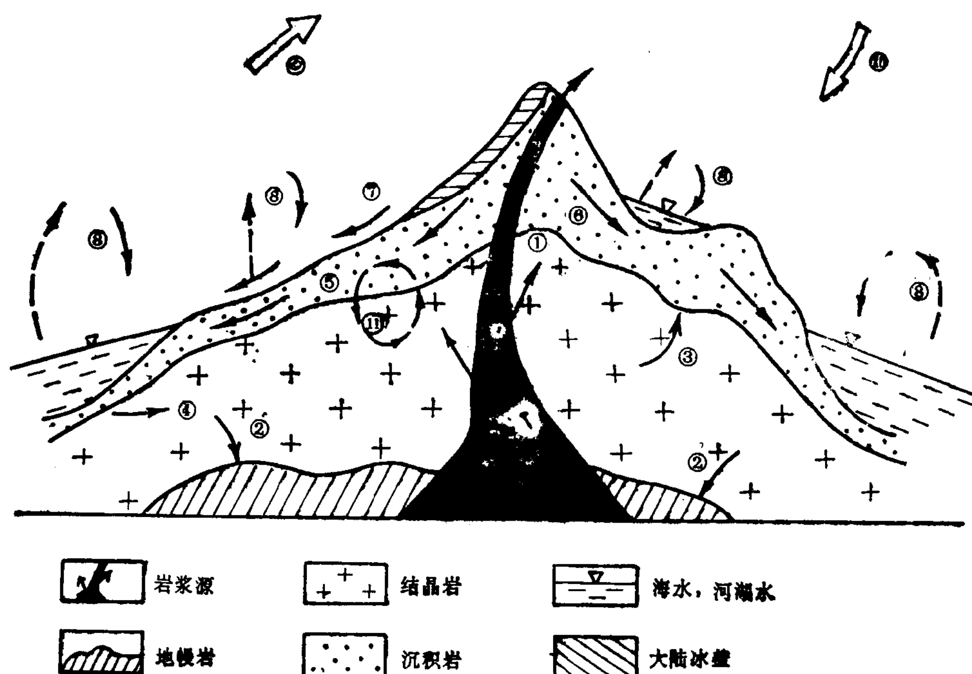


图 4.1　自然界中的水循环

（据Л·С·阿勃拉莫夫，修改）

①来自地幔源的初生水；　②回到地幔源的水；
③岩石重结晶脱出的水；　④沉积成岩时排出的水；
⑤和沉积岩一起埋藏的水；　⑥渗入水与地下径流；
⑦地表径流；　⑧蒸发与降水；
⑨向宇宙空间散失的水；　⑩来自宇宙空间的水；
⑪与热、重力和化学对流有关的地内循环水

环，而且表示了水在整个地球内部的循环；后者不表示地球深部水的循环。图4.1中的①到⑤表示了地球深部水的循环，它们包括来自地幔的初生水，（它主要通过岩浆侵入及火山喷发带到地壳浅部）；回到地幔中去的水；岩石重结晶脱出的水(在高温高压下进行)；沉积物成岩时排出的水（在沉积物压实过程中排出）；与沉积岩一起埋藏的水（沉积物经压实后，在不透水盖层的封闭下，存留在沉积岩中的水）。

实际上，水在地球中的全循环可分为水文循环和地质循环两部分，如图4.2所示。

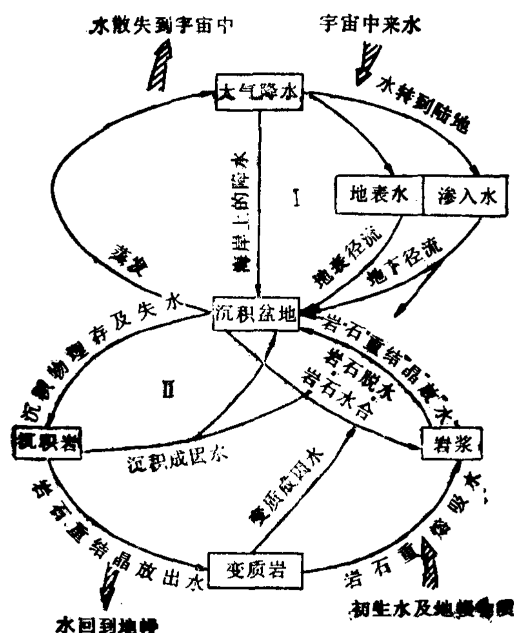


图 4.2　地壳中水的水文（Ⅰ）及地质（Ⅱ）循环

水文循环发生于地表及地表以下约2km的范围内。这里所发生的循环方式包括：降水、蒸发、地表径流及地下径流、水的入渗等。水的地质循环发生于地壳深部，这里所发生的循环方式主要包括：重结晶脱水，使水从矿物中释出；矿物结晶吸水，使水从自由水变为结构水；沉积物压实释水，使水转到另外的沉积物中去；沉积埋藏水，使水被封闭在岩石里；等等。

地球中的水无论在哪一部分循环，都会产生物理的、化学的和生物的作用，使一些地球中的物质改变性质，一些物质产生转移，水本身的成分组成也产生改变。

二、地壳中水的地球化学循环

地壳中水的地球化学循环是瓦什尔采夫引进的一个概念[1]。它的含义是，在沉积-变质过程（作用）有次序的有方向的发展中，在岩石、有机物及气体经历的地球化学改造中，导致水的直接参与，产生水的分解和合成等作用与现象的总和。这种循环的模式表示于图4.3。

如图4.3所示，水的地球化学循环开始于表生带的风化作用，一直到深部变质作用带，经变质作用形成再生水（变质成因水）返回地表为止，为一轮地球化学循环的结束。老的循环结束，新的循环又开始，周而复始不断的进行下去。

地壳中水的地球化学循环是相当复杂的问题，下面仅作初步的讨论。

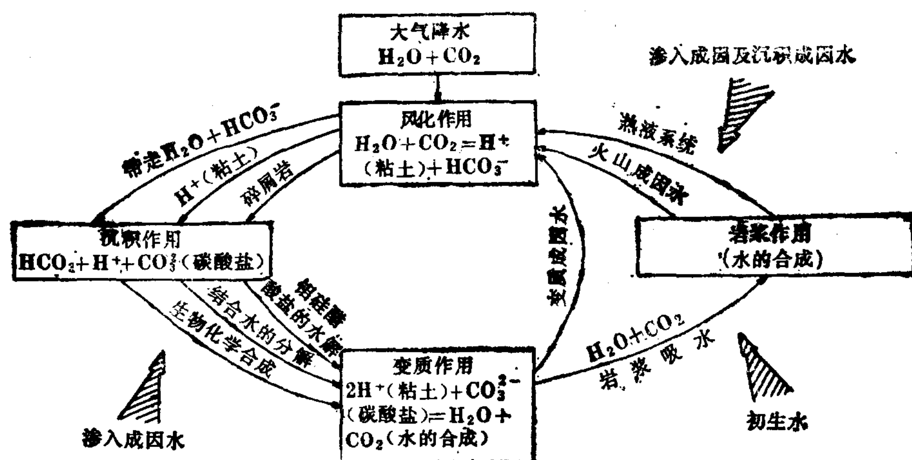


图 4.3 水在地壳中的地球化学循环[1]

（一）表生带中水的地球化学循环

风化作用是表生带的重要作用，水是这种作用的积极参与者。在反应过程中，各种岩石和矿物由于溶解而被改造，与此同时，水本身也不断地离解为H^+和OH^-。在常温下，水的离解常数为10^{-15}—10^{-11}。由于离解常数很小，水本身离解出的H^+和OH^-是微不足道的。但是，在如铝硅酸盐一类矿物的水解（亦即非全等溶解）反应中，不仅使水不断增加一些新的组分，或者使水中已有的组分浓度升高，而且形成新的粘土矿物，例如，钠长石经水解作用后，形成高岭石，其反应如下：

$$\underset{\text{钠长石}}{2NaAlSi_3O_8(s)} + 1CO_2 + 11H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2HCO_3^- + \underset{\text{高岭石}}{Al_2Si_2O_5(OH)(s)} + 4H_4SiO_4$$

在上述反应中，有一部分水离解的OH^-进入高岭石而被固定，一部分H^+结合到HCO_3^-和H_4SiO_4里，反应的结果，破坏了水的离解平衡，从而促进水分子的进一步离解。

上述反应所形成的HCO_3^-，在碳酸盐矿物未达到溶解平衡时，它随地下水进入河流，並被带到沉积盆地。如果水交替缓慢，水与碳酸盐达到饱和时，HCO_3^-离解为H^+和CO_3^{2-}，形成碳酸盐沉淀，从而使原来与CO_2结合的OH^-中的氧与氢分离，使氧与碳酸盐结合而固定。

综合以上所述，可以用下式表达岩石（硅酸盐岩石）被水改造的一般形式：

$$\text{原生铝硅酸盐} + H_2O + CO_2 \Longrightarrow \text{粘土} + \text{碳酸盐}$$

从这个一般表达式中可归纳成下面一段话：地壳中不断运动的水在与原生硅铝酸盐相互作用过程中，不仅改变了水的化学成分，水本身也在不断的离解，所离解出的氢和氧的离子的形式与次生矿物（粘土矿物、碳酸盐矿物等）结合（固定）在一起。水的离解作用是十分巨大的，它不取决于离解常数，其离解的规模决定于水解作用（不全等溶解）的规模。

（二）沉积盆地深部水的地球化学循环

水的离解不仅在表生带中的岩石风化过程中发生，而且在沉积盆地深部也在进行。

沉积物在沉积盆地被埋藏下来后，其成分并不是一成不变的，随着沉积厚度的增加，

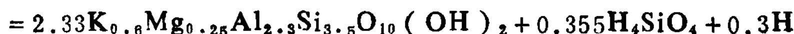
会发生一系列的变化。当沉积厚度增加而使地静压力增到一定程度时，在表生带风化作用所形成的高岭石和蒙脱石逐步减少，直至消失。它们可转化为伊利石或绿泥石。以蒙脱石为例，在2000m左右的深度里，一部分蒙脱石便开始转变为伊利石或绿泥石，地层粘土矿物具有蒙脱石-伊利石（或绿泥石）混层的特点；到深度3000m左右，地层粘土矿物则具有以伊利石（或绿泥石）为主的特点。在富钾的地下水环境里，蒙脱石会转变为伊利石；在富镁的地下水环境里，蒙脱石会转变为绿泥石。上述反应的表示式如下：

蒙脱石→伊利石



$$2.3Mg_{0.15}Al_{2.33}Si_{3.7}O_{10}(OH)_2+1.4K^++0.24Mg^{2+}+2.08OH^-$$

蒙脱石



$$=2.33K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2+0.355H_4SiO_4+0.3H$$

依利石

蒙脱石→绿泥石



$$Mg_{0.15}Al_{2.33}Si_{3.7}O_{10}(OH)_2+5.6Mg^{2+}+11.2OH^-$$

蒙脱石



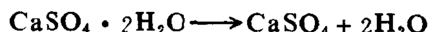
$$=1.15Mg_5Al_2SiO_3O_{10}(OH)_8+0.25H_4SiO_4+1.5H_2O$$

绿泥石

上述反应说明，当蒙脱石转变为伊利石（或绿泥石）时，不仅有溶解组分（K^+、Mg^{2+}）参与，而且水分子本身也参与了。按上述反应式进行简单的计算说明，蒙脱石转变为依利石时，仅有相当于蒙脱石重量的1.6%的水（按依利石氢氧和蒙脱石氢氧的差值与蒙脱石重量之比算）被结合到依利石里；而蒙脱石转变为绿泥石时，则有相当于蒙脱石重量40.3%的水（计算方法同上）被结合到绿泥石里。这就说明，在沉积盆地深部水的地球化学循环过程中，由于蒙脱石向绿泥石的转化，同样可以促进大量的水不断地离解，这种现象是广泛分布的地质现象。

上述水中的地球化学循环，不仅促进着水的离解、水中的氢氧结合到新生成的粘土矿物中，而且也使水的化学成分有明显的改变，由富钾或富镁水变为贫钾或贫镁水。

在沉积盆地深部，除了粘土矿物的转化外，还可能产生含水矿物重结晶脱水的现象，例如石膏（$CaSO_4\cdot H_2O$）变为硬石膏（$CaSO_4$）：



$$CaSO_4\cdot 2H_2O\longrightarrow CaSO_4+2H_2O$$

这种反应正好与蒙脱石转化为绿泥石的情况相反，它不是使水固定于新生成的矿物里，而是使结晶水从矿物中脱出。

（三）地球深部变质带中水的地球化学循环

在地壳中不仅进行着水的分解，而且还有水的合成。区域变质带中水的合成作用比较发育。在此带中，粘土矿物与碳酸盐重结晶转变为原生（内生）铝硅酸盐。在这里，因水解作用而分开的H^+与O^{2-}重新化合形成再生水，与此同时还生成了CO_2。例如，绿泥石重结晶为黑云母要释出6%—10%（重量）的水。毫无疑问，这种水的合成作用在地壳的其它地方也会存在，估计在地幔中就有。但是，变质带是这种现象表现得最典型的地方。

变质溶液是参与变质作用的必要条件之一，变质溶液的主要组分即是不同成因的地下水，而变质作用过程中又会有再生水的形成。

水的参与影响变质作用的进程。变质溶液（流体）压力（p_f）是影响变质作用的重要

因素，它主要由水和二氧化碳等压力（$p_f=p_{H_2O}+p_{CO_2}$）构成。p_{H_2O}/p_f在地壳中呈有规律变化。例如，当达白云母稳定温度上限时，此系数为0.5—1.0；当玄武岩在变质带发生熔融时（1000℃）为0.2；在有碳酸盐岩石参与变质时，由于p_{CO_2}增大，此系数相对降低；在区域变质中，此系数可达0.8左右，一般说来，p_{H_2O}受深度影响小，主要受温度控制。含水矿物的形成和分解与温度关系密切，因此各种含水矿物实际上可起温标作用。在前进变质高温阶段，CO_2含量特多，而水逐渐减少，直至该系统脱水引起岩石熔融时，上述作用表现最为剧烈；而在退化变质作用时，由于耗水量大，p_{H_2O}渐小，至一定程度变质作用实际上停止，这样即可使高温矿物组合保存下来。

水是变质反应的融媒。水量多少影响变质反应。当无水时，一些反应即停止了。这是由于水具有强溶剂性质，水的参与可破坏原始化合物的稳定性，使参加反应的颗粒数目增多；水的参与可引起扩散作用发生；水的参与也加快了晶胞生长速度。例如，镁橄榄石的形成（$SiO_2+2MgO \longrightarrow Mg_2SiO_4$）在无水环境中，1000℃条件下，4天内仅有26%的MgO原始物质转为镁橄榄石；而在水溶液中，同样4天时间，只要温度达到450°C，即可完成反应。也就是说，水的介入可使相同温度条件下的反应速度加快10^8—10^9倍，而且这一反应并不需要大量的水。实验证明，只要在接触界面上有吸着水的薄膜即可出现上述情况。

水的参与提高了矿物的结晶能力。根据菲克第一定律，即晶体生长速度取决于扩散物质的浓度及扩散系数。在固相中熵低，扩散系数小；在水溶液中熵高，扩散系数大，有时要大几个数量级。因此在水溶液中晶体生长速度快，并可降低形成温度。例如重矽线石（捕虏体）在橄榄岩中的结晶温度，比在无水熔体中要低400°C。

变质作用过程中，物质的溶解、迁移和重新配布均需通过水进行。而在高温、高压下的水与在一般条件下的水有很不相同特性，水的离子化作用增强，络化作用增强，密度减小，侵蚀性显著增强，这些特性对于水参与变质活动起重要作用。

由此不难看出，水在变质作用过程中所起的作用是重要的，它既影响到岩石的变质程度和变质矿物的特征，而在变质过程中又不断有水被分解和固定，也有含水矿物不断脱水转入岩石空隙中，这种再生水的形成规模和数量必然会对地下水的质量产生有特征意义的变化。

水是一种易挥发组分，具有很强的活化能力，因此水的参与对岩浆系统的相平衡及硅酸盐熔体的物理性质有重要影响，并对岩浆的形成和分异可能起一定作用。

水的参与可能改变地幔物质熔融的条件。据软流层的一些特征，如纵横震波速减小，导电率增高等，可能与H_2O和CO_2的参与，使熔融温度降低有关，并使之易于变形和粘滞性降低。水的参与可降低硅酸盐熔体的结晶温度，增强其活动性，并有利于热和能的对流和转移。此外，参与岩浆活动的水量多少也影响岩浆的结晶过程及晶出物的成分特征。

综上所述，可归纳成如下结论：

(1)不能把岩石仅仅看作是贮存地下水的场所，或者是地下水运动的通道，而必须把岩石看作是活泼的化学反应剂，它能使水分子不断的解离，并使解离出来的氢和氧固定在新形成的矿物里。

(2)在水的地球化学循环过程中，水随沉积物埋藏到比较大的深度时，它不仅是简单地从岩石（或沉积物）中被挤压出来，也不仅是起到溶解各种矿物和沉淀出各种化合物的作用；水在这个过程中，还不断地离解，并使离解出来的氢和氧结合到新的矿物中，而且

在深部变质带中，还产生水的合成，产生变质水（再生水）。

(3)水与岩石和矿物相互作用的初期，水中的组分基本上与岩石中的组分相同，但随着这种相互作用的发展，一些组分由于沉淀或矿物种类的转化而浓度明显减低，而另一些组分相对富集；相互作用的时间越长，或所处的环境变化越大，水中的组分与原始岩石组分间的差异越大。因此，通常认为水的成分与围岩的成分等量齐观的看法往往是片面的。当水中大量出现岩石中含量很少的元素时，便认为是有别的补充来源，如有深源物质参与等。实际上，在大多数情况下，这种现象是水与岩石在不同环境下长期相互作用的结果，也就是说，是水的地球化学循环的结果。这个认识，不仅对理解地下水化学成分的形成有用，对探讨与研究成矿元素的来源同样具有参考价值。

第三节 成矿过程中水的地球化学循环

如上所述，水的地球化学循环贯穿于漫长的地质历史过程中，不少研究证明，不少矿床是在水的地球化学循环过程中形成的。所谓地下水成矿作用，指的是地下水溶液中的成矿组分，在适宜的水文地球化学环境中，在有利的地质部位富集、沉淀形成矿床的过程。成矿物质的含义包括成矿元素和介质溶液两个组成部分。它们可以是同源的，也可以是不同源的。上面曾谈到，在水的地球化学循环过程中，地下水中的化学成分可能是与围岩同源的，也可能是不同源，这一点与成矿物质是一致的。著名的水文地质学家曾提出："成矿的溶液就是正常的地下水"。他的观点已为大量的同位素资料所证实。从理论上来讲，这个观点也是正确的，因为地下水是最活跃的地质因素之一，它不仅能把分散于岩石中的元素溶滤出来，并迁移、富集，在有利的地段有利的条件下沉淀形成矿床，而且也能对早期形成的矿床进行改造，甚至破坏。因此，研究水的地球化学循环在矿床形成中的作用（成矿或破坏），不仅对成矿理论的发展具有意义，而且对区域成矿预测也有指导意义。

一、地壳中水循环对成矿作用的影响

地壳中水的循环从表生带水的渗入开始，渗入水在岩石空隙中流动是在重力作用下发生的，其运动取决于补给区和排泄区的位置（地形高差及其间距）所决定的水静压力梯度。但是，沉积盆地深部水的循环完全与表生带不同。在沉积初期，水随沉积物一起埋藏在沉积盆地里，这种水称为沉积成因水。这种水的初始迁移阶段始于沉积物的沉降压实阶段，水动力特征主要取决于上覆沉积物的重量和水本身自重所产生的压实作用。由于压实层土颗粒骨格及其空隙中的水共同承受上覆层的压力，所以水就产生层状压力。土颗粒承载力愈小，水的层状压力就愈大。当沉积物具有砂质层和粘土质层时，由于粘土承载力小于砂，可压缩性大，因此，随着沉积物压实过程的进行，粘土中的水被挤压出来，并进入层间压力较小的砂层，这时砂层构成水的贮集层。当水的贮集层完全处于封闭状态时，其层间压力会不断增加，直至与岩静压力达到平衡为止，此时，水的贮集层的层间压力接近于岩静压力。但是，当集水层未完全封闭时，水必然沿集水层或断裂带，由压力高的部位向压力低的部位运动；其渗透流线总是向上的。这一过程也是层间压力重新分配的过程，而且持续时间很长。由此可以看出，层状压力是随时间不断变化的，所以初始迁移型的水动力系统是一个非稳定的动态系统。按水动力条件，沉积盖层中可划分为三个水动力带：

(1)水静层状压力带：水的运动由水静压力驱动，补给区和排泄区高差决定运动的速

度，也决定该带的深度。

(2)过渡层状压力带：该带由于上覆岩层的压力，弱结合水开始排出，岩石孔隙度已大大减小，起始水力坡度增大，被挤出的水的层状压力大于孔隙中水的水静压力，但小于岩静压力，层间压力随深度的增大而增大；

(3)岩静层状压力带：该带中弱结合水已全部排出，岩石孔隙度及透水性均显著下降，层状压力增加并逐渐接近岩静压力。

过渡层状压力带对成矿最有利。这是因为该带中压力重新分配是相当缓慢的，一般来说，下层集水层的层状压力总是大于上层集水层的层状压力。所以该带中水的渗透流线总是向上的，它不仅可通过透水层、断裂带向上排泄，也可通过弱隔水层向上排泄，直到层状压力与上层的水静压力达到平衡为止。层状压力与水静压力平衡的位置上出现水化学停滞带。当此带中有相应的储矿构造时，对金属及石油矿产是十分有利的。因此，从水循环的角度来看，地下水的排泄带往往是成矿有利地段，因为此带一般是化学元素迁移急剧变化的地方，最有利于沉淀物析出。

二、地下水循环过程中成矿物质的转移

埋藏于地壳中的水，总是力图保持着水-岩(土)间的平衡。但是，任何地质环境的变化，都会导致这种平衡关系的破坏。如构造运动、火山及岩浆活动、变质作用等，都会改变地质环境，改变地下水的循环状态，这种改变破坏了水-岩平衡，使水-岩间的相互作用更加强烈，成矿物质的转移也随之加快。因此，研究地下水成矿作用必须从地下水的形成和演化过程着手。下面讨论沉积盆地区及长期剥蚀陆台区成矿物质转移的特点。

1.沉积盆地区

沉积水是随水盆地底部沉积物同时形成的，起初，沉积水保持着盆地水的基本特征。随后，随着盆地沉积物进入压实、脱水及成岩阶段，水的化学成分也将发生一系列的演化。

压实阶段初期，最初被挤压出来的是重力水，继之是结合水。结合水一般不含盐分，但当其活化后，便与围岩处于极不平衡状态，所以它对围岩具有很强的侵蚀性，有利于金属元素进入水中，使地下水成分开始与盆地水产生差异。结合水的活化过程是漫长的，它一直持续到成岩和变质阶段的晚期。随着水矿化度的增高，含氯性增强，其侵蚀性也增加，这样更有利于金属元素向水中转移。

除了结合水的释出可溶解大量金属元素外，还有各种使沉积盆地水化学成分改变的作用。当沉积物下沉到1.5—2.0km深度时，温度可升至50℃—60°C，压力达到5×10^7Pa左右，此时，除沉积水被挤出，沉积物孔隙度降至40%—20%外，一些矿物也会发生转化。例如，在碱性条件下，长石和云母转变为蒙脱石和水云母；在酸性条件下，转变为高岭石。这种转变，可使水中一些金属元素转到新形成的矿物结晶格架中去，而矿物中某些金属元素可转移到水溶液中。当有机质丰富时，产生脱硫酸作用形成H_2S，促使产生难溶金属硫化物的沉淀。

当沉积盆地岩石进入变质阶段时，金属元素继续向水溶液转移。这种转移不仅与溶液性质有关，也与岩性及成岩强度有关。例如，有人进行过沉积岩及绿色片岩相的试验。试验是在3×10^7Pa 300°C的条件下进行，用水浸泡岩石100h后，沉积岩释出的金属为原岩石金属含量的50%—55%；而绿色片岩仅释出15%—20%；酸性水溶液释出的金属大于碱性水溶液释出的金属。此外，沉积岩变质过程可释出大量CO_2气体，CO_2溶于水，大大增

加水侵蚀性，饱和CO_2的水溶液有利于金属络合物的迁移。

总之，在沉积物压实、脱水、成岩和变质的过程，不仅是沉积水不断被挤出迁移的过程，也是岩石中成矿元素不断迁移及水中成矿元素不断富集的过程，这个过程往往形成一些矿床。

2.长期剥蚀陆台区

在这类地区，由于渗入水的不断渗入淋滤，使岩石中或过去已形成的矿体中的金属元素不断向水中迁移。在有利的环境中，渗入成因水与沉积成因的古海水混合，可形成金属矿床。这类矿床的形成完全没有岩浆参与。例如，在元古代以后及加里东期以后活化的陆台上，发现有埋藏于碳酸岩、页岩及陆台沉积物中的铅-铀、汞-钠矿床，这是渗成因水溶滤、迁移和堆积的结果。

综上所述，从成矿物质向水转移的过程不难看出，成矿矿物的来源并不是矿体周围的岩石，而是整个含水系统，岩体周围岩石只不过提供贮矿空间及适宜的地球化学环境而已。在沉积盆地含水系统中，由于水循环具有以向上运动为主的特点，所以其成矿物质主要来源于下垫岩层或最深部的岩层；而在陆台地区渗入型的含水系统中，由于水循环具有以向下运动为主的特点，故其成矿物质主要来源于上覆岩层或构造隆起部分的岩层。

思考题及习题

1.何谓地下水圈？

2.在什么条件下，蒙脱石转化为依利石或绿泥石，它对地下水化学成分有何影响？

3.在表生带，原生硅铝酸盐水解会形成什么粘土矿物，它对地下水化学成分有何影响？

参 考 文 献

〔1〕 沈照理，1983，水文地球化学基础（讲座），水文地质工程地质，第5期。

〔2〕 沈照理（主编），1986，水文地球化学基础，地质出版社。

第五章 水文地球化学的应用

随着科学的发展，水文地球化学的基本理论广泛地应用于各个方面，它们是水文地球化学进一步的开拓和扩展。其扩展的方向相当广泛，诸如地下水污染、成矿作用的水文地质条件分析、地下水环境与人体健康的关系、矿泉水、地热、水文地球化学找矿等。由于篇幅所限，不可能在每个方面都予以详细阐述，下面只就几个人们比较关注的问题，作简要的阐述。

第一节 地下水污染

一、地下水污染含义

关于地下水污染的含义，目前国内外仍无统一的定义，似乎有点众说纷纭。西德梅恩斯（G. Martthess）[8]教授认为“受人类活动污染的地下水，是由人类活动直接或间接引起的总溶解固体及悬浮固体超过国内或国际上制定的饮用水和工业用水标准的最大允许浓度的地下水；不受人类活动影响的天然地下水，也可能含有超过标准的组分，在这种情况下，也可据某些组分超过天然变化值的现象而视为污染”。法国弗里德（J.J.Fried）[9]教授提到：“污染是水的物理、化学和生物特性的改变，这种改变通常会限制或阻碍地下水在各方面的使用”。美国学者米勒（D.W.Miller）等[10]的文章中谈到，“Contamination 和 Pollution是两个同义语，意思是指由于人类活动的结果使天然水水质变到其适用性遭到破坏的程度；……而地下水通过含水层运动的天然结果，也会使一种或多种组分的浓度增加，这种现象称为“矿化”。

从上面所引用的一些论述中，不难看出其中的矛盾。其一是污染标准问题，即以何种标准确定地下水是否受污染。有人提出明确的标准，即地下水某些组分的浓度超过水质标准的现象称为地下水污染；有人只提出一个抽象的标准，即地下水某些组分的浓度达到“不能允许的程度”或“适用性遭到破坏”等现象称为地下水污染。其二是污染本身属性问题，即污染是人类活动的结果，还是天然的水文地质作用过程。有人认为，污染是人类活动引起的特有现象，天然条件下形成的某些组分的富集和贫化现象均不能列于污染之列；而有些人却认为，不管其成因如何，只要其浓度超过水质标准就称为地下水污染。

在天然水文地质环境中，通过漫长的地质历史过程，地下水某些组分可能相对富集或贫化，这是自然地质现象，诸如卤水、咸水、高氟水及高铁水等，他们都不适于人类饮用或其它用途。而人类活动的结果，也可能产生类似的现象。把这两种形成原因各异的现象统统归为“地下水污染”的看法，就科学上的严谨性而论，是不妥的；就地下水水质保护而论，是不可取的。

漫长地质历史过程中所形成的水质总面貌，是不以人们意志为转移的，是不能防止的；而暂短的人类历史过程中引起地下水水质变化的现象，只有采取相应的措施，其变化方向及变化程度是可以控制和可防止的。因此，把上述两种现象从术语及含义上加以区分，

无论从科学严谨性上，还是从实用性上，都更可取些。

因此，我们认为“地下水污染”的含义应该是：凡是在人类活动影响下，地下水水质朝着恶化方向发展的现象，统称为“地下水污染”。不管此种现象是否使水质恶化达到影响使用的程度，只要这种现象一发生，就应视为污染。致于天然水文地质环境中出现不宜使用的水质现象，不应视为“污染”，而应称为“天然异常”。据上所述的定义，判定地下水是否受污染，必须具备下述两个条件：第一，水质变化是人类活动引起的；第二，水质产生变化，且其变化是朝着恶化方向发展的。

实际上，要判断地下水是否被污染，往往是比较复杂的。如若以水质标准作为判别准则，则既不符合上述定义，在实用上也不可取。因为判别污染的一个主要目的，是为了防止其污染，而污染过程是个渐变过程，待其变化到超过水质标准才定为污染，就失去防微杜渐的预防意义。从理论上讲，未被污染的地下水应该是水中各种组分的浓度在背景（或本底）值范围内的地下水，所以判别是否污染的准则，最好是背景值（或本底值）。但此值很难获得。因此常用对照值作为判别标准。对照值可以是某一历史时期的水质参数，也可以是研究区内无明显污染来源的地下水水质参数。

二、污染物、污染来源及污染途径

（一）地下水中的污染物

在地下水污染研究中，有些人常常乱用污染物这个概念，往往把浓度高的组分定为污染物；或者把不利于水的使用的组分定为污染物。这些看法是片面的。正确的污染物定义应该是：凡是人类活动导致进入地下水并使水质恶化的溶解物或悬浮物，无论其浓度是否达到使水质明显恶化的程度，均称为地下水污染物。

地下水污染物的种类繁多，按其性质，大致可分为三类：

1.化学污染物。化学污染物分为两类，一是无机污染物，一是有机污染物。无机污染物中，NO_3^-是最普遍、浓度最高、污染面积最大的污染物，其次是Cl^-、硬度（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）、SO_4^{2-}及总溶解固体（*TDS*）等。总溶解固体含义与矿化度相同，但前者是国际上通用的术语，而后者仅在原苏联 中国的学术刊物中出现。目前，我国的水质标准已改用“总溶解固体”。无机污染物的微量组分主要是F^-和As（非金属）、Cr、Hg和Pb（重金属）等。有机污染物中，许多是环境所关注的有机化合物，其含量甚微，一般是ppb级（10^{-9}，十亿分之一），或者是ppt级（10^{-12}）。这些污染物的含量虽微，但许多是有毒的，或者是环境中的“三致”物（致癌、致畸型及致突变污染物），因此许多国家把它们列为优先监测项目。例如，美国的优先监测项目中有120种有机物。目前，地下水中所发现的有机物已达100多种，其中经常发现的是卤代烃类挥发性有机物，诸如二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯乙烷、氯仿等。

2.生物污染物。它们包括细菌、病毒和寄生虫三类，以前两类为主。在人和动物粪便中有400多种细菌，已鉴定出的病毒细菌100多种，他们都可能进入含水层。但由于监测手段所限，目前地下水中发现的细菌和病毒仅20多种。

3.放射性污染物。主要是Ra-226、Sr-90、Pu-289、Cs-137等。

（二）地下水中的污染源

地下水的污染来源（或称污染源）繁多，众家的分类也各异，但从其形成原因而言，基本上可分为两大类：人为污染源和天然污染源。按其分布形式，可分为点污染源及分散

污染源。

1.人为污染源。它们包括液体废物，诸如生活污水、工业污水和地表雨水径流（主要指城市）；固体废物，诸如生活垃圾、工业垃圾及污泥（污水处理厂产生的）；农业活动产生的污染物，诸如农药、化肥及农家肥中的组分。

2.天然污染源。它们天然存在的，只是人为活动的影响下才进入地下水环境的。例如，地下水的过量开采，使海水或地层中的咸水进入淡水含水层污染地下水；采矿活动的矿坑疏干，使一些矿物氧化成更易溶解的化合物而成为地下水的污染源。

（三）地下水污染特点及途径

1.地下水污染特点。它与地表水的污染明显不同。其一是隐蔽性。由于地下水污染物浓度低，有时即使污染严重，也往往是无色无味的，不能像地表水那样从色、味感观性状，或水生生物种类的减少或灭绝鉴别出来。其二是难以逆转性。地下水一旦受污染，便难于恢复及治理。主要是因为地下水水交替缓慢，难以靠本身的自然净化而恢复；其次是地下水埋藏在地下深处，很难以工程处理方式使其得到恢复。

2.地下水污染方式。分直接污染和间接污染两种。直接污染的特点是，地下水中的污染组分直接来源于污染源，在迁移过程中其化学性质无任何改变。这是污染地下水主要的方式。间接污染的特点是，地下水的污染组分在污染源中的浓度並不高，或根本不存在，它们是在污染过程中，经复杂的物理、化学及生物作用，从其它环境中进入地下水环境的。例如，污水中的硬度並不高，但在其渗过包气带进入地下水的过程中，经阳离子交换和溶解作用、使包气带岩土中的Ca和Mg从固相转到液相，进入地下水而使硬度升高。

3.地下水污染途径。污染途径是复杂的，但按其水力学上的特点，可分为四类：（1）间歇入渗型。其特点是，污染物通过大气降水或灌溉水的淋滤，使固体废物及包气带中的有害或有毒组分，周期性地进入含水层。如图5.1中的a、b所示。其污染对象主要是潜水。（2）连续入渗型。其特点是，污染物随水的不断渗入而进入含水层。污水渗坑、污水管道、受污染地表水的渗漏引起地下水的污染属此类型。如图5.1中的c、d所示。（3）越流型。其特点是，污染物通过越流从一个含水层进入另一个含水层。其越流途径或者是大面积的弱隔水层（图5.2中的a），或者是"天窗"（图5.2中的b），或者是人为途径(结构不合理的井管、破损的老井管等，图5.2中的c）。（4）径流型。其特点是，污染物通过各种途径以地下径流的形式进入含水层，诸如，废水处理井（图5.2中的d）、岩溶通道，以及滨海地区淡水大量开采引起水位下降，使得海水向陆地流动等。

三、地下水系统的氮污染及氮循环机理

（一）地下水中的氮污染

地下水中的溶解氮除了NO_3-N外，还有NO_2-N、NH_4^+-N，以及溶于水中的气态氮（如N_2、N_2O）和有机氮。一般来说，NO_3-N是常量组分，其它是微量组分。NO_3-N变化很大，从0到900mg/L，例如，美国的得克萨斯州的鲁尼尔斯是[9]的NO_3-N，平均值为56mg/L，最高达903mg/L；我国陕西某居民遗址[1]，地下水NO_3-N为100mg/L。NH_4-N在某些情况下也可能达较高的浓度，例如，油田水中的NH_4^+一般都大于100mg/L；珠江三角洲的地下水[4]中，NH_4^+可达300mg/L。地下水中的NO_2^-含量甚微，一般都小于0.01mg/L，有机氮小于1mg/L。

地下水中氮的来源主要是人为来源，但有些地方为天然来源，例如美国的得克萨斯

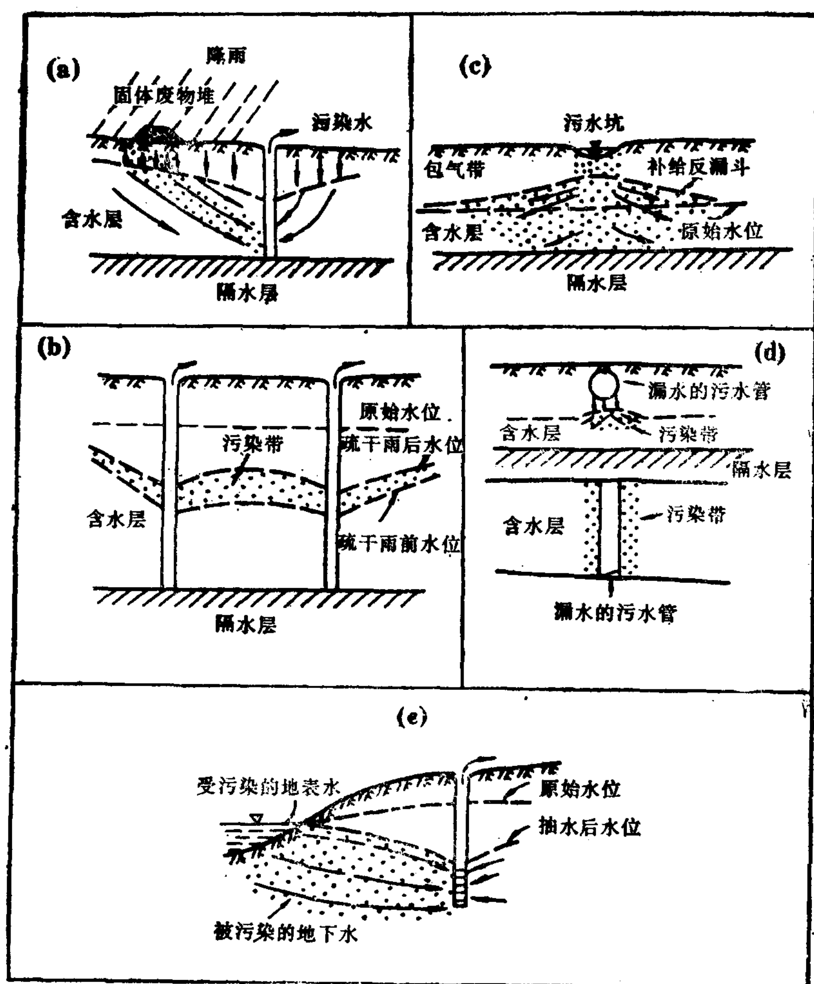


图 5.1 地下水污染途径

州鲁尼尔斯县[11]，地下水中大量的 NO_3-N是由于耕作使土壤中有机氮转化为NO_3 N，进而进入地下水的结果。除土壤中的有机氮外，沉积地层中地质成因的氮也是地下水的氮污染源。

氮的人为来源很多，主要是化学肥料、农家肥、生活污水及生活垃圾。农业肥料是地下水的重要污染源，所以，许多农业区地下水受NO_3-N污染；但是，城市生活污水及生活垃圾是更重要的氮污染源，所以城市化的结果必然会导致地下水的 NO_3-N污染，例如我国的北京、西安、沈阳、开封等一些古老的大中城市，无一例外地出现地下水的NO_3-N污染。

地下水的氮污染主要是NO_3-N的污染，无论是国内或国外，它是最普遍的、污染面积最大的地下水污染。

（二）地下水系统中的氮循环机理

系统中的各种形态的氮在一定条件下可相互转化。其转化过程如下：

1.有机氮的矿化过程

它是指复杂的含氮有机物的矿化过程，更准确地说，是有机氮转化为无机形式的NH_4

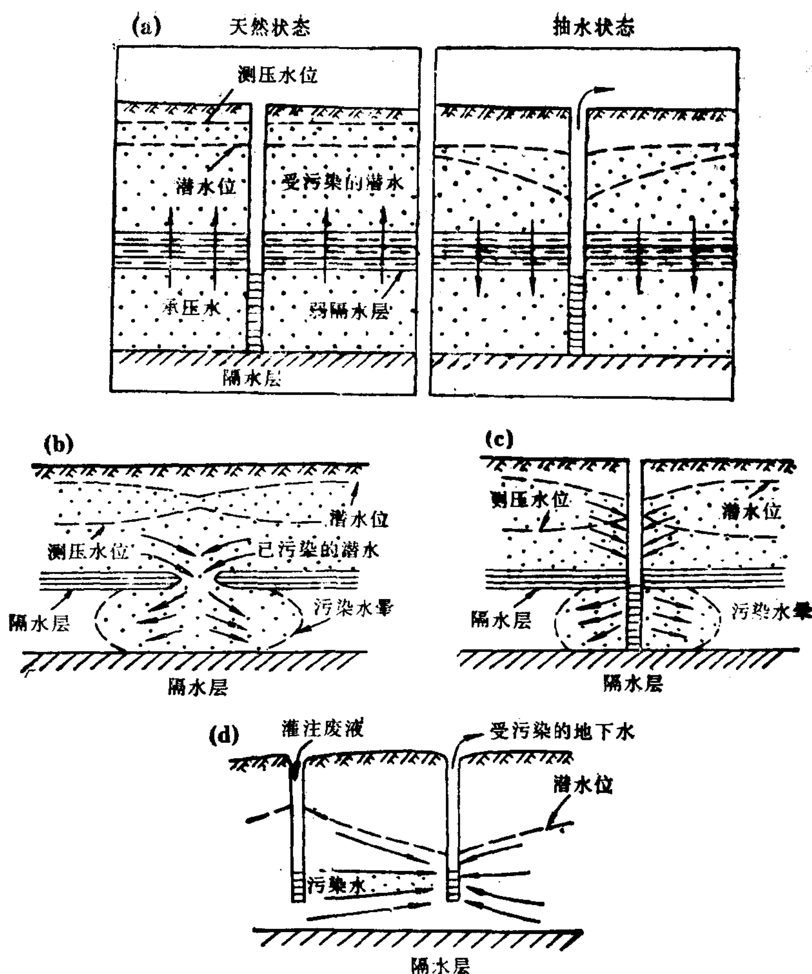
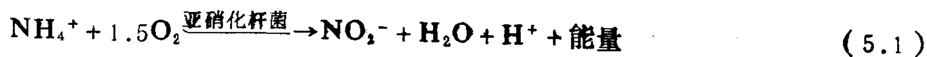


图 5.2　地下水污染途径

-N的过程。这个过程是在细菌参加下的铵化过程，其细菌是异养型菌，可以是好氧菌或厌氧菌，所以，此过程可以在好氧条件下发生，也可以在厌氧条件下发生，但前者的反应速率更快。此过程有时也称铵化过程（作用）。

2.硝化过程

它是使NH_4-N通过自养型微生物氧化为NO_3-N的过程。反应可分为两步进行。第一步是NH_4-N通过亚硝化菌转化为NO_2^-



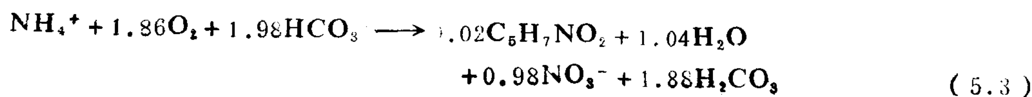
$$NH_4^+ + 1.5O_2 \xrightarrow{\text{亚硝化杆菌}} NO_2^- + H_2O + H^+ + \text{能量} \quad (5.1)$$

第二步是NO_2-N转化为NO_3-N



$$NO_2^- + 0.5O_2 \xrightarrow{\text{硝化杆菌}} NO_3^- + \text{能量} \quad (5.2)$$

假定细菌细胞的分子式为$C_5H_7NO_2$，细菌细胞合成所需的碳源为HCO_3^-，则其反应如下：



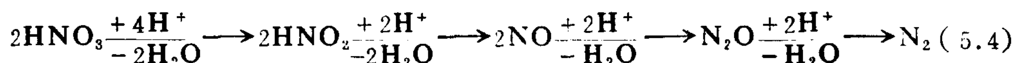
$$NH_4^+ + 1.86O_2 + 1.98HCO_3 \longrightarrow 0.02C_5H_7NO_2 + 1.04H_2O + 0.98NO_3^- + 1.88H_2CO_3 \quad (5.3)$$

按（5.3）式算，使一毫克的NH_4^+完全氧化为NO_3^-，则需氧4.27mg，需消耗碱度7.07mg（以$CaCO_3$计），反应中产生H^+，使pH降低。

3.反硝化过程

它是指使NO_3-N通过微生物还原为气态氮（N_2，N_2O）的过程。参加反硝化作用的微生物通常是异养型细菌为主，故其细胞合成需有机碳作为能源。

NO_3-N的生物还原过程有一系列的中间产物：NO_2^-、NO、N_2O和N_2。其反应式可写成：



$$2HNO_3 \xrightarrow[-2H_2O]{+4H^+} 2HNO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+2H^+} 2NO \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+} N_2O \xrightarrow[-H_2O]{+2H^+} N_2 \quad (5.4)$$

（5.4）式可分解为下列三个主要反应：



$$2NO_3 + 10H^+ \longrightarrow N_2 + 4H_2O + 2OH^- \quad (5.5)$$



$$2NO_2^- + 6H^+ \longrightarrow N_2 + 2H_2O + 2OH^- \quad (5.6)$$



$$N_2O + 2H^+ \longrightarrow N_2 + 2H_2O \quad (5.7)$$

上述反应中所消耗的H^+主要来自有机物的氧化。一些学者认为，反硝化的主要产物是N_2O；只有$pH>7$时，N_2O可迅速还原为N_2，$pH<6$时，这个反应受强烈的抑制。

4.固氮作用（同化作用）

有机氮矿化过程产生的NH_4^+，硝化过程产生NO_3^-，反硝作用产生气态氮（N_2，N_2O）。NH_4^+、NO_3^-、N_2O和N_2都可以通过微生物和植物吸收同化，转化成有机氮。这个过程也称为氮的同化作用。

上述四种类型氮的转化构成了整个氮的循环系统。而在地下水系统中，氮转化过程主要是前三个。除此之外，还有铵的吸附作用。

5.铵吸附作用

NH_4^+随水向下运动过程中，可能被包气带岩土吸附在其表面上，它属阳离子吸附（交换），是可逆的。这种作用并不产生氮的转化，但它为硝化作用提供更充分的反应时间，使硝化作用更完全。所以，在研究地下水氮转化时，绝不能忽略铵的吸附作用。

土壤中NH_4^+的吸附容量与土中的CEC及水中的AAR（铵吸附比）有关。AAR的数学表达式如下

$$AAR = NH_4^+/\sqrt{(Ca^{2+}+Mg^{2+})/2} \quad (5.8)$$

式中，NH_4^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}为水中这些离子的浓度（meq/L）。

AAR和EAR（铵吸附比）的关系遵循下列回归方程[12]

$$EAR = 0.0360 + 0.1051AAR \quad (5.9)$$

$$EAR = NH_4x/(CEC - NH_4x) \quad (5.10)$$

式中，EAR为铵吸附比，无量纲；NH_4x为土中的交换性铵，meq/100g；CEC为阳离子交换容量（meq/100g）。变换（5.10）式可得：

$$NH_4x = EAR \times CEC/(1+EAR) \quad (5.11)$$

根据（5.10）式，只要测得土中的CEC值，水中的NH_4^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}浓度，即可算得土中的NH_4x值。

例题5.1

试验实例。土柱试验，上层为耕作土，$CEC=12.15$meq/100g，总装土量为4.12kg；

下层为中砂，$CEC=3.73meq/100g$，总装土量为14.16kg。用污水连续淋滤，污水中，NH_4-N＝76mg/L，硬度（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）＝229.7mg/L（以$CaCO_3$计）。连续淋滤45天，最后一天的渗出水中，NH_4－N＝1.21mg/L，在此以前，均小于1mg/L，总淋滤水量＝45L。请用NH_4^+吸附理论解释渗出水NH_4-N远小于污水NH_4-N的现象。

（1）把NH_4^+和$Ca^{2+}+Mg^{2+}$换算为meq/L，代入（5.8）式，求得$AAR=3.582$；（2）把SAR代入（5.9）式，求得$EAR=0.412$；（3）将EAR值及CEC值（耕作土及中砂）代入（5.11）式，分别算得，NH_4x(耕作土)＝3.545meq/100g，NH_4x(中砂)＝1.088meq/100g；（4）将两种土的NH_4x值分别乘以其装土量，求得整个土柱的NH_4^+吸附容量＝300meq，即该污水与土柱土达到吸附平衡时，NH_4^+的吸附容量；（5）污水的NH_4-N浓度乘以淋滤水量，得出输入总NH_4-N量＝3420mg＝244meq。上述计算说明，NH_4-N的输入量（244meq）明显小于土柱的NH_4^+吸附容量（300meq）。所以污水中的NH_4^+绝大部分被吸附，故渗出水中NH_4-N浓度远小于污水中的NH_4-N浓度。

除了上述的氮转化过程外，还有NH_3的挥发、NO_3-N的化学还原，这些是比较次要的，本书不详述。

（三）影响氮转化的环境因素及地质因素

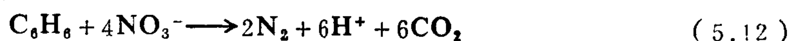
1.环境因素

温度 硝化作用的温度范围是5—50℃，最佳温度为30—35℃；反硝化作用的温度范围3—85℃，最佳温度为35—65℃。

Eh值 Eh＞250—300mV才产生硝化作用，Eh＜250—300mV才产生反硝化作用。

土壤含水情况 土壤含水量为最大持水度的1/2到2/3时，硝化作用最强，过于干旱及饱水不利于硝化作用；淹水土壤易于反硝化。许多实例证明，污灌稻田区潜水和污灌旱田区潜水相比，前者NO_3-N污染比后者轻。

污水及土壤中的养分 硝化菌是自养型菌，它繁殖所须碳源为无机碳，反硝化菌是异养型菌，它繁殖所需碳源为有机碳。故污水及土壤中的碳源越丰富，硝化及反硝化越强烈。因此，其反应很大程度上决定于水中的碳氮比（C/N）。例如，以葡萄糖为有机碳源的反硝化作用为例：



$$C_6H_6+4NO_3^- \longrightarrow 2N_2+6H^++6CO_2 \quad (5.12)$$

（4.12）式表明，要使1mg NO_3^-完全反硝化为N_2，至少需1.3mg的C。所以说，当C/N＞1.3时，反硝化才明显。此外Ca、Mg、p、Fe、Mo、Co、Cu、Zn等元素也是硝化及反硝化菌所必须的。

2.地质因素

包气带岩性及其结构 岩性粗粒，透气性好，易保持氧化环境，有利于反硝化；粗细相间的包气带结构有利于反硝化。例如，北京东郊，包气带为粉砂及粘性土（亚砂土及亚粘土）相间，上层滞水丰水期埋深仅0.5m，潜水埋深＞10m；上层滞水，NO_3^-＝10—50mg/L，最高为229mg/L；潜水，NO_3^-多低于5mg/L。

潜水埋深 一般来说，潜水埋深小一些利于反硝化，大一些，利于硝化。因为，潜水中的有机碳主要来自富集有机碳的表面土壤，埋深太大不利于有机碳进入含水层，所以其反硝化作用不强，NO_3^-污染较严重。例如Starr和Gillham[13]的研究表明，A和B两地点均为农业强耕区。地点A，潜水埋深1m，潜水面下1m内，NO_3-N＝20mg/L，水面

1.5m以下，NO_3-N急剧下降至0.1mg/L，全部厌气；地点B，潜水埋深4m，潜面下8m内，NO_3-N = 35mg/L，全为好气环境，溶解氧DO = 7mg/L。

含水层类型　NO_3-N污染主要对象为潜水；承压水如没有受NO_3-N污染的潜水向下越流，基本上无NO_3-N污染。其原因是，氮污染主要来自地表污染，隔水层起保护作用，这是其一；其二是，承压含水层主要为还原环境，尽管反硝化可能不强，但水交替慢，所以反硝化可去除一部分氮。

四、微量金属及非金属污染

（一）微量金属

随着微量金属在人体健康及生态学上研究的逐步深入，地下水中的微量金属污染问题也为人们所关注。

1.控制微量金属污染的主要机理

主要是吸附和沉淀这两种机理。地下水中大多数的微量金属，诸如Cu、Pb、Zn、Hg、Cd等，均以阳离子的形式存在，他们很容易被岩土中的吸附剂所吸附，而且这种吸附常常是不可逆反应的化学吸附。例如汞这种微量金属，它很容易被吸附而聚集在岩土中，但很难从土中迁移到水体里。

实例A：据纳杜[14]（J. Nadeau，1982）报导，美国一个用汞的化工厂附近，土壤汞的均值为1000ppm，最高为89162ppm；流经该区的河流的河口沉积物含汞量比无污染河流的含汞量（0.33ppm）高几个数量级。污染源附近8个观测井，只有两个井水汞浓度超过饮水标准（1ppb），分别为4.3和8.8ppb；土中汞的累积强度仅25cm，其下即为背景值。上述情况说明，由于汞易被吸附（可能多为化学吸附），而难于进入地下水。

实例B：一学者迪（T.D.Dinh，1981）为研究受污染河水的水质改善后，河床含汞淤泥中的汞是否会随河水的渗漏进入地下水，曾做解吸试验[13]。他以无汞天然水淋滤有含汞淤泥的石英砂柱。结果，仅开头的渗出液含汞1.2ppb，其后均<0.2ppb；渗出水体积达10多倍孔隙体积时，含汞淤泥汞的释放量仅为淤泥总汞量的1/1000。上述数据说明，汞的吸附多为化学吸附。

除了吸附外，沉淀也是控制微量金属迁移的一个重要因素。众所周知，其难溶盐主要是硫化物及碳酸盐。这些难溶盐的沉淀严格地受pH及Eh值的控制，当Eh值很低时，不管pH的高低，均可产生Pb和Cd的硫化物沉淀；而在Eh值不很低时，如pH大于7或8，则可能产生Pb和Cd的碳酸盐沉淀。一般来说，产生硫化物沉淀必须有硫还原菌存在，且Eh应小于100mV。在排污河流和污水渗坑下面的包气带里，这种条件是可能达到的。例如，洛赫等（J.P.G.Loch，1981）的实验表明[15]，用不含脂肪酸的金属溶液淋滤砂及细粒粘性土柱，在15—70cm深处发现有黑色的Pb、Ni和Zn的硫化物沉淀；在15cm深处以上，Cu和Pb以吸附形式存在。上述试验说明，吸附和沉淀能有效地阻碍微量金属的迁移。

但是，脂肪酸与金属离子络合能促进其迁移。固体废物中的有机物分解达到厌气分解阶段时，复杂有机物可转变为脂肪酸，有些固体废物填埋地点下渗水的脂肪酸可达4g/L，在这阶段里，pH可降低到5.5—6，Eh也明显降低。拉加斯等（P. Lagas, et al., 1980）[16]认为，当脂肪酸浓度达0.3mg/L时，与脂肪酸络合的金属离子所占的百分比大大增加，从而明显减少金属离子的吸附和沉淀。洛赫等[16]的研究证明，他们做了两种土柱试验，A柱，用含脂肪酸的固体废物淋滤液淋滤；B柱，用不含脂肪酸的溶液淋滤。试

验时间均为16个星期。结果是，A柱，Ni、Pb、Zn迁移110cm；B柱，Ni、Pb、Zn仅迁移50cm。但Cu与其它金属不同，均截留在两柱的30—50cm处，这是Cu被优先吸附所致。

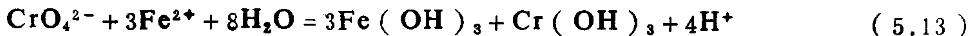
2.铬的污染

微量金属中，除铬外，它们在水中存在的形式主要是阳离子。由于它们易被岩土吸附（即使在浓度很低的情况下也是如此），所以，一般只形成污染范围很小的局部污染，不会造成较大面积的污染。

铬在地下水中有两种氧化态。Cr^{3+}，以带正电的络合离子形式存在，如$CrOH^{2+}$、$Cr(OH)_2^+$，或以带负电的络阴离子形式存在，如$Cr(OH)_4^-$；Cr^{6+}，均以络阴离子形式存在，如，CrO_4^{2-}、$HCrO_4^-$、$Cr_2O_7^{2-}$。在pH为5—9的还原系统里，以三价的$CrOH^{2+}$和$Cr(OH)_4^-$形式占优势；在碱性的中等氧化条件的潜水中，以六价的络阴离子为主。

在一般的情况下，包气带及含水层中的固体物质多是带负电的，吸附阳离子，而Cr^{6+}是以络阴离子的形式存在，所以，地下水中Cr^{6+}的污染经常可见，而且有一定的污染范围。例如，在美国长岛[17]，浅层地下水受Cr^{6+}污染，浓度为14mg/L；Cr^{6+}来自一个工业废物排放坑；从污染源附近地下水第一次检出Cr^{6+}污染后约20年，污染范围超过3000m。又如，北京某工厂把电镀废水（含铬）直接排入一砂砾石渗坑，造成约2000m范围的潜水污染。除人为污染外，天然地下水中也有含Cr^{6+}高的地下水。例如在美国阿利桑那州芬尼克斯的Paradise河谷地区[18]，地下水中的铬为0.1—0.2mg/L，pH为9左右，Eh值一般都大于280mV，属中等氧化状态的碱性水环境；在该区内，如pH<7.8，地下水不含铬。该作者认为，该区的河谷沉积物中，没有含二价铁的辉石类和角闪石类及有机质等还原剂，从而使地下水保持着充氧的和碱性的特征，这是使地下水中的Cr^{6+}不被还原为Cr^{3+}而产生$Cr(OH)_3$沉淀，保持较高浓度的重要原因。

影响铬迁移的机理主要是沉淀和吸附。在还原条件下，Cr^{6+}转化为Cr^{3+}，可能产生$Cr(OH)_3$沉淀，$Cr(OH)_3$的溶解度很低，仅0.005mg/L。如含水层及包气带中富含有机质及二价铁，很易使Cr^{6+}还原为Cr^{3+}，产生$Cr(OH)_3$沉淀，其反应为：



$$CrO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H_2O = 3Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 4H^+ \qquad (5.13)$$

只有当Fe^{2+}浓度<10^{-11}mol/L时，这种反应才不会发生。巴特利特等（R.J.Bartlett, et al.）[19]试验证明，在有机质含量小于0.05%的土壤中培养5星期后，所有的Cr^{6+}都还原为Cr^{3+}。

在一定条件下，以铬阴离子形式的Cr^{6+}也会被吸附，其吸附剂主要是铁的氧化物及氢氧化物。斯托伦沃克等[20]（Stollenwerk, K.G.et al, 1985）的研究证明，在冲积物里的细小颗粒表面，包着一层铁的氧化物及氢氧化物薄膜，去掉这种薄膜后所吸附的铬仅12mg/kg，而不去掉这种薄膜所吸附的铬高达129mg/kg。他们发现，冲积物的零点电位pH值（pH_Z）为8.38，而地下水的pH值为6.8，介质的pH值小于pH_Z值，所以冲积物带正电、吸附阴离子。

3.铁的污染

地下水中铁的氧化态有两种形式，Fe^{2+}和Fe^{3+}；在相对比较氧化的地下水中，Fe^{2+}和Fe^{3+}都不稳定，因为Fe^{2+}易氧化为Fe^{3+}，并形成$Fe(OH)_3$或Fe_2O_3沉淀。只有在相对比较还原的地下水中，Fe^{2+}是稳定的，高铁地下水是含Fe^{2+}高的地下水。

许多高铁地下水不是人类活动引起的，而是天然地质历史的产物。例如，油田水中，Fe^{2+}可高达1000mg/L以上；相对比较还原的地下水，铁的浓度一般在1—10mg/L间，我国南方长江中下游冲积层地下水多为这种水。

地下水中铁的人为来源主要与金属硫化矿开采及煤矿开采有关，它是黄铁矿氧化$FeSO_4$溶于水的结果；此外，与固体废物堆的淋滤有关，在排放此类废物地点附的地下水，其还原性较强，有时其Fe^{2+}浓度竟达700mg/L[8]。

（二）微量非金属

在饮用水标准中，包括了三种微量非金属元素：As、F和Se。

1.砷（As）

在地壳中，As与S共存，它常与硫结合形成硫化物。例如，雄黄（AsS）、雌黄（As_2S_3）、毒砂（FeAsS）、砷华（As_2O_2）、斜方砷铁矿（$FeAs_2$）、辉钴矿〔（Co、Fe）As、S〕、硫砷铜矿（Cu_3AsS_4）、红银矿（$3Ag_2S \cdot As_2S_2$）、砷镍矿（$NiAs_2$）等。含砷的硫化物不易溶于水，但这些低价的矿物，经氧化后变为五价的砷酸盐，它们易溶于水。砷常用于农药、颜料、药品、合金和玻璃工业，其固体及液体废物含As。国外曾报导，长期喷洒含As农药的土壤，As含量可达几百ppm。

As是一种多氧化态元素，有四种氧化态：Ⅴ、Ⅲ、－Ⅲ和0价。地下水中主要以As（Ⅲ）和As（Ⅴ）出现。As（Ⅲ）毒性大于As（Ⅴ）。在氧化条件下，地下水中的As以五价形式出现，为络阴离子：pH＜3时，以$H_3AsO_4^0$和AsO_4^{3-}为主；pH为3—7时，以$H_2AsO_4^-$为主；pH为7—11时，以$HAsO_4^{2-}$为主。在中等还原条件下，地下水中的As以三价形式出现，也为络阴离子：$H_3AsO_3^0$、$H_2AsO_3^-$和$HAsO_3^{2-}$。在氧化条件下，如地下水有足够的Fe和Mn，可形成难溶化合物沉淀：$FeAsO_4$($pK=20.24$)、$Mn_3(AsO_4)_2$（$pK=28.7$）；在还原条件下，如地下水有足够的S，可形成As_2S_3和AsS沉淀。因此，As高的地下水，其Eh一般都低，没有或很少低价S（如HS^-）。

一般地下水中，As的浓度多低于0.1mg/L，但在含As矿床地下水、油田水及热水中，As浓度常常较高，例如[8]，美国内华达州一热泉，As为4mg/L，西德一热泉，As为17mg/L。但是，在一般的淡地下水中，也偶然有As高的情况。例如[8]，美国内华达州一井水，As为1.3mg/L。

人为活动引起地下水As污染的情况也时有出现。它们多与固体废物。含As金属矿冶炼及含As农药厂的废物排放有关。例如[22]，西德一个炼锌厂，冲烟道废水渗入砂砾石含水层，致使地下水受As严重污染，其平均值为22.7mg/L，最高值为56mg/L（天然地下水背景值＜0.01mg/L），相应的pH及Eh也相当低，其最低值分别为3.1和—120mV，As以三价的形式存在；又例如[21]，在瑞典，在一土地填埋地点，排放与石灰混合的含As污泥，结果引起潜水被As严重污染，面积为500×500m，As的最高浓度为2890mg/L，pH最低为1.2。

地下水中的As以络阴离子形式存在，一般不易吸附。但在一定的pH条件下，粘土矿物也吸附As。据有关研究证明[23]，pH＝5时，五价As（$H_2AsO_4^-$）吸附量最大，pH小于或大于5，其吸附量都明显减少；对于三价As来说，在pH＝3—9的范围内，其吸附量随pH升高而增大。

2.氟（F^-）

在地壳各种岩石里均可能有含氟矿物，但以火成岩中含氟矿物最多。含氟的主要矿物有：萤石（CaF_2）、氟磷灰石〔$Ca_5(PO_4)_3F$〕、黑云母〔$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH,F)$〕、金云母〔$KMg_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)$〕等。火山爆发，从地壳深部也可带来大量的氟。与人类活动有关的氟来源主要是钢铁工业的废物（废气、废水及废渣）、磷矿开采的废物；其次是铝厂、搪瓷厂、玻璃厂及农药厂等，有时也使用一些含氟原料，但因其用量小，一般不会构成地下水的污染源。

高F水多为天然地下水，是地质历史的产物，多分布于我国的东北和西北地区，华北地区也不少。氟在地下水中富集受气候、地理、地层岩石中含氟矿物、水文地质条件等多种因素的影响。高F地下水的形成条件是复杂的，本书不详述。但总的来说，其分布有明显的地理分带性，它多出现于蒸发量大降水量小的干旱地区，南方的省份少见；含氟高的地层中，水交替缓慢，其含氟量也高，例如，内蒙广泛分布的含氟矿物的火成岩地区，地下水含氟量为1.5—5.0mg/L，最高达16mg/L；此外，高氟地下水与火山活动有关。例如，吉林火山岩分布区，其地下水氟浓度为1—5.8mg/L，新西兰热泉[8]氟浓度高达806mg/L。

人类活动引起的地下水氟污染主要与钢铁工业的废物排放有关。废气中的F主要是HF及含F的废气颗粒物，它们降落到地表后，如表层土壤或包气带是酸性或非酸性的非钙质土的话，部分的氟可能被淋滤而污染地下水，上海曾出现过类似的污染；而北方地区，由于多是含钙丰富的碱性土，不易引起含氟废气的地下水氟污染。北方地区地下水的氟污染源主要是含氟废水及废渣。例如，唐山钢厂含F^-高达10—15mg/L的废水直接排入陡河，使两岸灰岩井水的F^-高达6mg/L，1982年F^-污染面积达3.76km^2；包钢也出现过类似的情况。

地下水中的F^-浓度受一些难溶盐溶解度控制。这些难溶盐有：含F硅铝酸盐矿物，如金云母、黑云母等，还有CaF_2和$Ca_5(PO_4)_3F$（氟磷灰石）。由于地下水中Al、Si和PO_4^{3-}含量甚微，所以，地下水中的F^-浓度主要受CaF溶解度的控制。按质量作用定律，CaF_2的溶解反应如下：



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- \qquad (5.14)$$

$$K = [Ca^{2+}][F^-]^2$$

上述反应的pK值在文献中有所差别，pK值分别为9.046[24]、9.8[25]和10.57[24]。即使按最小的溶度积常数（$K_{sp} = 10^{-10.57}$）算，要使地下水浓度控制在饮用水标准（1mg/L）以下，水中的Ca^{2+}浓度必须大于388mg/L。也就是说，单纯依赖CaF_2的溶解度控制，很难使地下水F^-浓度保持在饮用水标准内。

除溶解度控制外，吸附作用对地下水中F^-浓度也有重要影响。当F^-浓度较低时，F^-的吸附遵循兰米尔等温吸附方程；F^-浓度较高时，遵循弗里德里克等温吸附方程。据鲍尔等（Bower, C.A.et al.）[26]的研究，8种矿物对F^-的吸附能力排序为：膨润土、蛭石和针铁矿＜碱性土（未处理）＜三水铝石和高岭土＜酸性的埃肯土、非水化的埃洛石和水化的埃洛石＜$Al(OH)_3$和沉淀在膨润土上的新鲜$Al(OH)_3$。当水中F^-平衡浓度为16mg/L时，它们的F^-吸附容量（mg/kg）为：新鲜的$Al(OH)_3$，32600；水化的埃洛石，1777；非水化的埃洛石，1400；酸性的埃肯土，1060；三水铝石和高岭石，190—295；碱性土，59—190。其它的F^-吸附量甚微。关于F^-的解吸目前研究甚少。一些学者

研究表明，在酸性土壤里，F^-的吸附是可逆的；在碱性土壤里，F^-的吸附多半受阻滞，可能是产生CaF_2沉淀之故。丹尼克等[27]的研究得出，在20种试验土中，只有三种土的F^-吸附是可逆的，其它土的F^-的解吸均受阻滞，吸附平衡时间越长，被吸附的F^-越不易解吸。

除了As和F这两个非金属元素外，非金属元素Se也是多氧化态变价元素，在水中也以络阴离子出现：SeO_3^{2-}和SeO_4^{2-}。莫兰等（Morlan, R.E.et al., 1976）[25]的试验指出，地下水中的Se浓度可能受Se的吸附所控制，它主要是被含水的铁的氧化物薄膜及胶体颗粒吸附。但是，土壤和岩石中可利用的Se甚微，可能这是控制地下水中微量Se的主要因素。但是也有例外的情况，例如[25]，美国科罗拉多许多井水的Se浓度超过饮水标准。

五、微量有机化合物污染

（一）污染状况

地下水的有机化合物含量甚微，多为ppb级，甚至是ppt级。近些年来，随着分析技术的发展，人们对地下水微量有机化合物（简称微量有机物，下同）的污染日益关注，研究的程度也日益加深。按其物理化学性质而言，有机物可分为极性的（离子型的）和非极性的（非离子型的），其中每一大类又可分为挥发性的和非挥发性的。就目前，已有资料而言，非极性的难溶的挥发性有机物是地下水中危害最大的主要有机污染物。它们多属卤代烃类，是疏水有机物。

地下水到底有多少种有机污染物，目前还不完全了解。但是，根据最近的文献[28]，美国地下水中的化学物约200多种，其中有机污染物就占约175种；但另一文献报道[25]，当今世界上有机化合物约200万种，并且以每年25万个新配方这个惊人的速度增长，其中每年有300—500种成为商品；饮用水供水（包括地表水及地表水）中已检出的有机污染物超过1200种，随着调查研究的深入，估计其数目会迅速增加。

就其污染物的种类、污染的范围和其普遍性以及对人类的危害而言，地下水有机污染物已排在所有污染物的首位，引起水文地质学者和环境学者的极大关注。据文献[28,29,30]报导，1983年美国环保局对466个地下水供水水源的挥发性有机污染物调查，结果发现，有一种或一种以上者，占16.8%（大供水系统）和28%（小供水系统）。最常见的两种是三氯乙烯（TCE）和四氯乙烯（PCE）。新泽西州及加利福尼亚州已出现大面积的有机污染，由于其浓度较高，几百眼井被迫关闭。新泽西州杰克逊城固体废物堆附近，100眼井因有机污染被关闭，其中有：甲苯（6400ppb）、酮（3000ppb）、苯（330ppb）、二氯甲烷（3000ppb）。科罗拉多州某地，浅层潜水有杀虫剂及除草剂的副产物，污染面积达$77km^2$，许多供水井及灌溉井关闭。荷兰232个地下水抽水站的监测结果说明，共检出113种有机物，其中三氯乙烯检出率达67%，14种的浓度大于100ppb。

（二）微量有机污染物对人体健康的影响

许多有机污染物是有毒物质，它们可引起各种健康问题，甚至是致癌、致畸型、致突变物。但是，人们对他们的认识和了解甚少，因此，饮用水标准中，微量有机污染物也只有几项。据美国环境质量委员会1980和1981年公布的资料[29]，地下水中所发现的有机污染物有两种（苯和三氟三氯乙烷）对人体致癌，有15种对动物致癌。就地下水中最常检出的三氯乙烯（TCE）和四氯乙烯（PCE）而言，TCE是工业上广泛应用的溶剂，用作去油

污剂、致冷剂和熏黄剂，老鼠喂食TCE致癌；PCE也是一种广泛应用的溶剂，应用于干洗及去油污，小白鼠吸入低剂量及高剂量均有明显的肝细胞致癌。

一般来说，许多有机化合物是非水溶性的（脂溶性的），所以其水溶解度很低。即使如此，还有许多有机污染物的溶解度大于饮水最大允许浓度。例如表5.1中所列的六种杀虫剂，尽管其溶解度很小，但都大大超过饮水最大允许浓度。

表 5.1 六种杀虫剂的饮水最大允许浓度及其溶解度[25]

化合物	饮水最大允许浓度(ppm)	溶解度(ppm)
异狄氏剂	0.0002	0.2
高丙体六六六	0.004	7.0
甲氧滴滴涕	0.1	0.1
毒杀芬	0.005	3.0
2,4-D	0.1	620
2,4,5-TP丙酸	0.01	

（三）影响有机污染物迁移的主要机理

有机污染物可以通过生物降解、吸附、沉淀、挥发、生物吸收等机理从环境中去除。

1.挥发

对于挥发性有机化合物来说，在地表环境里，通过挥发，可很快地使其从地表环境中去除；但它一旦进入地下，进入含水层，其挥发作用就相当微弱了。因此，常常出现地下水挥发性有机化合物浓度大大高于地表水的相应浓度的现象。

2.吸附

吸附是目前研究比较深入的一种机理。研究表明，虽然粘土矿物、铁、铝氧化物及氢氧化物都可能吸附有机污染物，但不是主要的；微量有机污染物主要吸附在土中有机物颗粒的表面上，土壤的有机质含量越高，其吸附量也越大。这是目前许多学者所公认的。

许多研究证明，非极性的有机污染物在固相（有机质）和液相间的分配很快即可达到平衡，吸附是可逆的，其等温吸附线是线性的。分配系数K_d遵循下列表达式：

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \qquad (5.15)$$

式中，K_d为分配系数，即有机污染物在固（土壤有机质）液(水)间的分配系数（L/kg)；K_{oc}为有机污染物在水和线有机碳（含100%的碳）间的分配系数（L/kg）；f_{oc}为土中有机碳含量，无量纲。对于特定的有机化合物来说，K_{oc}是固定不变的常数，它可通过实验测得，也可通过有关公式算得。据罗伯茨等（Roberts, P.V., et al., 1982）[31]的研究发现，在含水层物质中，85%的吸附是发生于粒径小于125μm的沉积物里，因此只要测定土层的f_{oc}值，通过计算或实验求得K_{oc}值，即可按（4.15）式算得K_d。一般来说，当水中有机污染物的平衡浓度小于10^{-5}mol或低于其溶解度的1/2，且$f_{oc}>0.001$（0.1%）时，方程（5.15）式才比较有效。

有两种方法可求得K_{oc}值：

（1）据K_{ow}求K_{oc}值

有机物在水和一种疏水（非混溶）溶液之间的分配系数常被用来研究有机物的吸附。

最常用的疏水溶剂是辛醇。K_{ow}就是有机物在辛醇和水之间的分配系数，称为辛醇–水分配系数。K_{ow}很容易在实验室里测得，或者根据其与溶解度的回归方程求得。奇欧等（Chiou,C.T.et al.,1977）[32]研究了多种有机化合物的K_{oc}值和溶解度（S），S的变化范围是8个数量级（10^{-3}—10^{4}mg/L），K_{ow}的变化范围是7个数量级(10^{1}—10^{7})。得出的回归方程如下：

$$\lg K_{ow}=5.00-0.670\lg S \tag{5.16}$$

式中，S为溶解度（μmol/L），$R^2=0.970$，　$\alpha=0.005$。

1980年，奇欧等[33]又发表了更精确的研究结果，得出了32种有机化合物的$\lg S$和$\lg K_{ow}$的回归方程

$$\lg K_{ow}=0.710-0.860\lg S \tag{5.17}$$

式中，S为溶解度（mol/L）。

表5.2列举了一些有机化合物的S、$\lg K_{oc}$和$\lg K_{ow}$值。这些值都是实验测定值。表5.3是一些K_{oc}和K_{ow}的回归方程。

表 5.2　某些有机化合物的S.lg K_{oc}及lg K_{ow}值

化合物	分子式	分子量	S (mg/L)	$\lg K_{oc}$	$\lg K_{ow}$
三氯乙烯	C_2HCl_3	131.4	1100(a)		2.29(b)
四氯乙烯	C_2Cl_4	165.8	400(c)	2.56(d)	2.60(c)
1,2-二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	98.9	8690(a)	1.51(d)	1.45(e)
1,1,1-三氯乙烷	$C_2H_3Cl_3$	133.4	4400(a)	2.25(d)	2.49(f)
四氯化碳	CCl_4	153.8	800(g)		2.72(f)
氯　仿	$CHCl_3$	119.4	8000(a)		1.95(f)
溴　仿	$CHBr_3$	252.7			2.62(f)
甲　苯	$CH_3C_6H_5$	92	515(a)		2.69(g)
1,2-溴-3-氯丙烷			1230(d)		
1,1,2,2-四氯乙烷	$C_2H_2Cl_4$	167.8	2940(f)	1.92(d)	2.39(f)
苯	C_6H_6	78	820(g)	1.92(d)	2.11(h)
DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	354.3	0.032(f)	5.14(d)	6.19(g)

来源：a.Verschueren, 1977；b.Hansch, et al., 1979；c.Kenaga, 1975；d.Chiou, et al., 1979；e.Karickhoff, 1981；f.Roberts, 1982；g.Chiou, et al., 1977；h.Karickhoff, 1979.

（2）据溶解度（S）计算K_{oc}

一些学者的研究发现，有机溶质在土壤及沉积物上的吸附与其溶解度成反比。表4.4是一些K_{oc}和S的回归方程。表4.3或表4.4的方程都是在一定实验条件下得出来的，都有一定的局限性。但是，在实验资料缺乏的情况下，仍然可以利用它们算出K_{oc}值，对某种有机污染物的迁移能力进行概略评价。为说明吸附作用对有机污染物迁移的影响，特通过下列举的实例加以阐述。

例题5.2

一河流被有机污染物污染。河水补给潜水，河水及潜水均检出四氯乙烯及1,4–二氯苯。

表 5.3 K_{oc}和K_{ow}的回归方程

回 归 方 程	公式编号	参考文献	说 明
$\lg K_{oc}=1.00\lg K_{ow}^{-0.21}$	5.18	〔34〕	10种有机物
$K_{oc}=0.63K_{ow}$	5.19	〔34〕	10种有机物
$\lg K_{oc}=0.989\lg K_{ow}^{-0.346}$	5.20	〔35〕	5种有机物
$K_{oc}=0.411\ K_{ow}$	5.21	〔35〕	5种有机物
$\lg K_{oc}=0.937\lg K_{ow}^{-0.006}$	5.22	〔36〕	9种有机物
$\lg K_{oc}=1.377+0.544\lg K_{ow}$	5.23	〔37〕	45种有机物
$\lg K_{os}=0.72\lg K_{ow}+0.5$	5.24	〔38〕	

表 5.4 K_{oc}与S的回归方程

回归方程	公式编号	参考文献	说 明
$\lg K_{oc}=3.64-0.55\lg S$	5.25	〔34〕	S(mg/L)，106种有机物，计算值和实测值误差为±1.23
$\lg K_{oc}=0.44-0.54\lg S$	5.26	〔35〕	S(摩尔分数)，芳烃及氯代烃化合物
$\lg K_{oc}=-0.197-0.594\lg S$	5.27	〔36〕	S(摩尔分数)
$\lg K_{oc}=4.047-0.82\lg S$	5.28	〔37〕	S(摩尔分数)
$\lg G=4.04-0.557\lg S$ $K_{oc}=G/1.724$	5.29	〔38〕	S(μmol/L)

前者，河水浓度为800ppb，至离河115m处的潜水中的浓度为600ppb，变化不大；后者，河水浓度为300ppb，至115m处的潜水中已检不出，浓度急剧下降。请计算两种污染物的K_{oc}、K_d及R值，并说明两种有机污染物迁移性能差异的原因。

已知：$\lg K_{ow}$，四氯乙烯和1,4-二氯苯分别为2.60及3.38；沉积物中的$\rho_b=2\text{g/cm}^3$，$n=0.2$，$f_{oc}=0.01$。据第二章所述的公式$R=1+\frac{\rho_b}{n}K_d$计算R值，据(5.24)式计算$\lg K_{oc}$，据(5.15)式算K_d。计算结果如下：

有机污染物	$\lg K_{oc}$	K_d	R
四氯乙烯	2.37	2.36	24.6
1,4-二氯苯	2.93	8.58	86.8

计算结果说明，1,4-二氯苯与四氯乙烯相比，前者的K_d及R值都明显的高于后者的K_d及R值，说明前者易被吸附而不易迁移，后者则相反。

3.生物降解

在地下环境中，有机污染物是否因为发生生物降解而使其浓度降低，或被去除，仍然不甚清楚。生物降解是指有机污染物在细菌作用下，从大分子分解成为小分子，从有毒(或有害)转变为无毒(或无害)，最后变为CO_2、H_2O、CH_4等的过程。微量有机污染物生物降解的实验室研究曾有过一些，但这种污染物的现场研究甚少。

威尔逊(Wilson, J.T.,1981)的土柱研究证明，氯仿、甲苯、二溴氯丙烷(DBCP)、二氯溴甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、硝基苯不易降解，

易污染地下水；氯苯、1,2-二氯苯及1,2,4-三氯苯易被降解，不易污染地下水[39]。

就第二章所述的氧化还原过程而论，在缺氧条件下，细菌利用NO_3^-、SO_4^{2-}、铁和锰氧化物作为氧化剂而使有机质氧化，其结果是，地下水的还原水平加强，细菌消耗有机质，NO_3^-、SO_4^{2-}浓度降低，Fe、Mn、HCO_3^-增加，pH降低。据此理论，地下环境中的有机污染物可能被生物降解。海兰（Highland, W.R., 1986）[40]曾报导，美国新墨西哥一汽油贮存罐溢出，污染地下水，结果，其附近的地下水中，Fe、Mn、HCO_3^-浓度升高，pH稍有所下降。美国一炼油厂的污水渗坑使用了20多年，结果在砂岩含水层中检出苯、甲苯、二甲苯、2,4-二乙烷基酚等11种有机污染物，且水中的Fe、Mn、HCO_3^-明显升高，但有机污染范围仅几百米，而上述无机组分升高的现象在1500m范围内仍然存在；有机污染物浓度最高者是2,4-二乙烷基酚，但它随时间变化很大，1985年为1200ppb，而1987年降至570ppb，两年下降一半。上述现象都说明有机污染物遭明显的生物降解。

地下水微量有机污染物虽然是地下水污染研究中一个重要的新课题，但由于其种类繁多，在地下环境里，哪些易于吸附和生物降解，哪些是不易被吸附和难于生物降解，目前还难以清楚地确定；特别是那些非混溶的（如汽油等油类石油产品）有机污染物的迁移模型，研究得更少。许多领域还有待探索。

六、其它污染

（一）微生物污染

地下水中的病原微生物分为三类：细菌、病毒及寄生虫，以前两类为主。食用受病原微生物污染的水，用这种水洗澡或在其中游泳，或吸入这种水中的某些气体所引起的疾病在流行病学上称"水媒病"。例如[30]，在1971—1979年间，美国发生了267起水媒病，患者达5797人，其中52%是地下水受病原微生物污染所引起的，它们包括急性胃肠病、痢病、甲肝等。美国某一中学759人患胃肠病，其原因是5月5、6两天，约6.8万m^3污水溢漏进入灰岩含水层所致。

控制细菌和病毒迁移机理的主要因素是本身的存活期及环境因素。

病毒比细菌存活时间长。细菌存活期一般是几天到几十天，有时为2—3个月；病毒一般是几个月，有时是一年多。气温低、土的含水量适中，环境的pH较高时，其存活时间长；反之，则相反。其它微生物的存在，可能促进细菌和病毒的加速死亡，这种现象在生物学上称为拮抗作用。例如一些学者研究证明，它们在清洁水和消毒土壤中存活期长，而在污水及不消毒土壤中存活期短。由于细菌和病毒的迁移明显地受到其存活期的控制，所以，其对地下水的污染仅是很局部的，不会造成大面积的污染。

岩土颗粒能吸附细菌和病毒，这是控制它们迁移的另一个主要机理。吸附与环境条件密切相关。土壤pH>7时，病毒带负电，土颗粒也带负电，影响其吸附；土壤为酸性时，病毒易被吸附，例如[30]，酸性腐殖土对肝炎病毒的去除率为16%—79%。含铁的岩土易于吸附病毒，红土截留病毒最有效，而含磁铁矿的砂，病毒去除率竟达99.99%。非饱水的情况下，水以薄膜形式沿小孔隙及颗粒表面流动，水中的病毒易被吸附。病毒的吸附易于解吸，特别是不含细菌病毒的雨水下渗补给时，它们的解吸使其很易进入含水层污染地下水。所以，水媒病多在雨季产生。

（二）地下水的盐污染

盐污染是指地下水受硬度、Cl^-、SO_4^{2-}、总可溶固体等常规组分的污染。受上述组

分污染的地下水，在浓度上它们之间往往有明显的正相关关系。污染地区往往是城市地区，特别是古老城镇所在地。而其污染来源也多半是城市生活污水及生活垃圾。许多研究都证明，地下水盐污染主要是浅层水，特别是浅层潜水，这种污染是城市化的必然结果，它是地下水污染带普遍性的问题。

1.盐污染的特点

其污染组分主要是硬度（$Ca^{2+}+Mg^{2+}$）、Cl^-、SO_4^{2-}、总可溶固体，也常常伴有NO_3^-。其中以硬度的明显升高更为突出。其污染的空间分布总是以老城区为中心向外延伸，其污染物浓度逐渐降低，逐渐趋于背景（本底）浓度。例如北京[2]，其污染中心为天坛一带，总硬度为715—893mg/L（以$CaCO_3$计），最高为1195mg/L。污染对象主要是浅层的潜水或潜水-承压水含水层，深层承压水很少受污染。

2.盐污染的原因

城市地区地下水盐污染的原因是复杂的，但归结起来不外是下述几个方面：

（1）城市固体垃圾的淋滤。目前，在发达国家都已设有固体垃圾处理场，因此其对地下水的污染仅限于处理场周围的局部地区。但是，在其经济发展的初期，也像发展国家一样，存在城市固体垃圾随处排放的现象。据文献[28]记载，有代表性的垃圾土地填埋淋滤液的某些组分浓度为（mg/L）：K^+，200—1000；Na^+，200—1200；Ca^{2+}，100—3000；Mg^{2+}，100—1500；Cl^-，300—3000；SO_4^{2-}，10—1000。显然，固体垃圾的淋滤是城市地下水盐污染的重要来源。

（2）包气带中的Na-Ca交换。在第二章中曾阐述了阳离子交换中Na-Ca交换的原理。城市污水中常常有较高的SAR值，结果使土中可交换的Ca^{2+}和Mg^{2+}解吸进入水中，而水中的Na^+或K^+被吸附到土颗粒表面，使地下水硬度升高。例如[2]，当污水中的SAR值为2.13和3.52时，下渗水中所增加的Ca^{2+}和Mg^{2+}，70%来自Na-Ca交换，它们分别使硬度（以$CaCO_3$计）增加94和60mg/L。

（3）水盐均衡的破坏。在天然地下水系统中，盐分的输入输出达到均衡状态，因此水中的主要无机组分也处于相对稳定状态。但是，城市化的结果引起地下水位持续下降，从而破坏了天然状态的水盐均衡。究其原因，其一是水位下降，包气带加厚，部分含水层变为包气带，使其从相对比较还原的状态变为相对比较氧化的状态，使一些矿物被氧化，变成更易溶解的形式，加之包气带变厚加长了入渗途径，结果使入渗补给水中某些组分浓度增加，即输入的盐量增加。其二是，水位下降必然会使含水层变薄，使其对盐分的稀释能力逐步减弱。这样的结果，逐步地破坏了系统内的水盐均衡，使输入部分大大增加，从而产生地下水的盐污染。含水层越薄，水位下降越大，盐污染愈甚。

例题5.3

某地下水供水厂，开采洪冲积扇潜水含水层，含水层厚仅30多米。1955—1981年间，有如下变化：埋深从1—2m降至7—13m；硬度（以$CaCO_3$计），从307mg/L升至466mg/L；SO_4^{2-}和Cl^-分别从41和24mg/L，升至143和63mg/L。在此期间，地表环境变化不大，农田主要为菜地，仅有少数粮食作物。试述有关组分浓度升高原因。

在研究的时间段内，由于环境条件变化不大，又无明显的地表污染源，故环境污染不是其主要原因。含水层不厚，水位下降不仅使包气带加厚，而且含水层减少了三分之一。因此，不仅使入渗补给水的盐分增加，含水层的稀释能力也大为减低，结果明显地破坏了

水盐均衡，使硬度、Cl^-、SO_4^{2-}增加，这是比较典型的过量开采引起的盐污染。

七、地下水环境质量评价及含水层保护

（一）地下水环境质量评价

1.饮用水水质标准

地下水环境质量评价涉及饮用水水质标准，为此，应对此标准制订的依据及过程有所了解。

饮水水质标准制定的依据主要是：（1）化学组成对机体无害；（2）流行病学上的安全；（3）感观性状良好。每项标准的制定往往只考虑其中一项依据。因此，可把标准中的组分列为三类：感观性状指标、毒理学指标和流行病学指标（细菌学指标）（详见附录3）。感观性状指标是以气、味、色为依据，超过标准者，仅产生令人不悦的气、味、色，对人体并不一定有害或有毒。例如[5]，Cu对人是无毒的，它是人体必需的代谢元素，大于1mg/L时，衣服及管道着色，故其标准定为1mg/L；酚是个有毒组分，但其标准并不是根据毒性，其标准定为0.002mg/L是为了避免加氯消毒时产生氯酚臭，不加氯消毒的水，其浓度高达0.1mg/L时也无味；Fe和Mn的标准都是避免着色标准；Zn、Cl^-、SO_4^{2-}及总溶解固体标准均为着味标准。毒理学指标是毒性为标准，依据人的耐受量和可能从食物的摄入量来规定该组分的饮用标准。例如，每人每周对铅的耐受量为3mg，估计每人每天从食物摄取Pb为0.3mg，因此，以每人每天饮水2升计，把Pb的标准定为0.05mg/L，这样，每人每周摄入Pb为2.8mg，小于3mg。流行病学指标即细菌学指标，它是防止流行病发生的标准，以细菌总数及大肠杆菌为衡量依据。实际上，大肠杆菌不是病原菌。因为它比一般病原菌存活期长，所以只要它符合标准，其它的一般病原菌也就符合标准。了解了上述水质标准的制定依据，对于进行地下水环境质量评价中考虑权重时是有帮助的。

2.地下水环境质量评价

地下水环境质量评价主要包括三个方面：地下水污染现状评价，地下水（环境）质量评价及地下水（环境）质量影响评价。严格来说，这三方面的评价，无论从其评价内容、目的和方法上均有明显的差别，不能混为一谈。

（1）地下水污染现状评价

评价目的旨在说明地下水的污染程度及范围，并不说明地下水的适用性，受污染的地下水并不一定影响其使用。

评价标准是背景值或对照值。超过标准者视为污染。从理论上讲，背景值是不受人类活动影响的地下水有关组分的天然含量。背景值的一个明显特点是具有区域差异性，它随地质、水文地质条件而变。因此，在确定背景值时，必须进行环境水文地质分区，分别确定各区的背景值。分区时应注意区内地层岩性、水文地质条件及环境状况大致类似。计算背景值的方法各式各样，但最常用的是按下列公式计算

$$Y = \overline{X} \pm S \tag{5.30}$$

式中，Y为背景值；$\overline{X}$为算术平均值；S为标准偏差。实际上，背景值不应该是一个单值，应该是一个区间值。在研究区内，往往没有可利用的背景值数据，因此人们常常用对照值作为评价标准。对照值可以是历史水质数据，或者是区内无明显污染源的水质数据，或邻区水文地质条件相似的水质数据。

评价方法。多半是把有量纲的化为无量纲的指数法。一般分为单要素指数法和多要素的污染指数法。

单要素指数法按下式计算污染指数

$$I = C_i/C_0 \quad (5.31)$$

式中，I为单要素污染指数，无量纲；C_i为i组分的实测浓度（mg/L）；C_0为背景值或对照值（mg/L）。（5.31）式适用于C_0为单值。

如背景值（或对照值）为一区间值时，如C_i值在此区间值内，令$I = 1$；如C_i大于此区间值的最大值（C_{0m}），或C_i值小于此区间值的最小值（C_{0n}），用下式计算I：

$$I = C_i/C_{0m} \text{或} I = C_i/C_{0n} \quad (5.32)$$

此方法的优点是：I有明确的物理意义，当$I \leqslant 1$时，为未污染；其次是直观、简便。其缺点是：当地下水受多种组分污染时，不能反应地下水整体污染状况。

多要素综合污染指数的计算公式繁多。从理论上讲，其计算公式应满足三个要求：简便，不失真，综合污染指数有明确的物理意义。下面介绍几种有代表性的方法：

$$PI = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} I_i \quad \text{（均值法）} \quad (5.33)$$

$$PI = \sum_{i=1}^{n} I_i \quad \text{（加和法）} \quad (5.34)$$

$$PI = \sqrt{\frac{\bar{I}^2 + I^2_{max}}{2}} \quad \text{（均方法）} \quad (5.35)$$

公式中，PI为综合污染指数，无量纲；I_i为i组分的单要素污染指数，无量纲；n为评价的组分数；$\bar{I}$为所评价的组分I值的平均值，无量纲；I_{max}为所评价组分中最大的I值。

（5.33）和(5.34)式一个严重的缺陷是失真情况常常出现，也就是说PI值的大小往往不能真实地反应其整体污染面貌。（5.35）式既考虑了均值，也考虑了极值，能较好地反应真实情况，失真程度小。但其PI值没有明确的物理意义。

参数分级评分迭加型指数法所得出的PI值，基本上能满足前述的三个要求。其方法如下：

先按（5.31）或（5.32）式算得单要素污染指数I，然后根据I值评分，评分标准如下：

$I \leqslant 1$ $\quad F = 0$

$1 < I < 2$ $\quad F = 1$

$2 \leqslant I < 3$ $\quad F = 10$

$3 \leqslant I < 4$ $\quad F = 100$

$4 \leqslant I < 5$ $\quad F = 1000$

……

$$PI = \sum_{i=1}^{n} F_i \quad (5.36)$$

式中，F_i为i组分的评分，无量纲。其它符号同前述。

表5.5是用（5.33）、（5.34）、（5.35）和（5.36）式计算的综合污染指数比较表。

表 5.5 综合污染指数比较表

水样号	实测浓度 (mg/L)					PI			
	NO_3-N	Cr^{6+}	As	CN	Hg	(5.33)	(5.34)	(5.35)	(5.36)
1	4	0.008	0.008	0.006	0.0004	0.68	3.40	0.74	0
2	8.5	0.004	0.0002	0	0	0.42	2.12	1.24	1
3	10.3	0	0	0.016	0	0.73	3.66	1.55	11
4	7.5	0.01	0.04	0	0	1.30	6.50	2.97	1001
5	15	0.03	0.012	0.0004	0	1.45	7.24	2.36	201
背景	5	0.01	0.01	0.01	0.001				

结果表明，用（5.33）和（5.34）式计算出的PI值有失真现象，即1号水样比2号水样污染严重，实际上，1号水样五项指标均小于背景值，无污染，而2号的NO_3-N超过背景值。（5.35）和（5.36）式算得的PI值排序一致，没有失真现象。但（5.35）式的PI值无明确的物理意义，即从PI值看不出水样是否受污染，有几个组分超过背景值。而（5.36)式所得的PI值有明确的物理意义，即1号PI为0，说明无污染，而其它水样均受污染，4号水样的PI值为1001，个位数为1，千位数为1，说明有两个组分污染地下水，一个为背景值的1倍多至2倍，另一个为背景值3倍多至4倍，它污染最严重。上述比较说明，（5.36）式基本符合简便、不失真及有明确物理意义的三个要求。

（2）地下水（环境）质量评价

评价目的旨在说明质量的好坏及其适用性。

评价标准是各种水质标准。诸如评价作为饮用水的适用性，用饮用水水质标准；评价作为灌溉水的适用性，用灌溉水水质标准等。

评价方法与污染评价方法基本一致，所用的公式也是一致的，只不过是符号的含义不同。在上述污染评价的公式中，I改为单要素水质指数，C_0改为水质标准，PI改为多要素综合水质指数。与污染评价唯一不同的是，在评价中往往增加一项加权值。例如，在评价对饮用的适应性时，根据各组分对人类的危害程度给予权值。权值的大小往往因人而异，没有统一的标准。很难确定给予权值的合理方法。

在评价污染时，一般都根据（综合）污染指数进行污染程度的分级，诸如分为未污染、轻污染、中等污染及重污染等；在评价其（环境）质量时，一般也根据（综合）水质指数进行质量好坏的分级，诸如很好、好、中等、坏及很坏等。这些都是依研究区的具体情况而定，没有统一的划分标准。

除上述的评价方法外，在确定综合污染（水质）指数时，还有模糊数学法等，本书不作详细介绍。

（二）含水层的防护

含水层的水质防护分为区域防护及局部防护两类。其目的都是为了保护地下水水质，避免水质恶化而影响其使用。

1.区域防护

在过去的区域水文地质研究中，多半看重含水层的分布、富水性、水动力场等方面的研

究，并有相应的一系列的水文地质图件。但随着环境问题，特别是地下水污染问题的日益突出，给区域水文地质研究提出了一个新课题，即区域地下水资源的防污性能研究，有时也称为污染敏感度分析。这样就要求我们编制以前我们没有的而且是必须的新图件，即区域性防污性能图，或称污染敏感度分析图。这一类图件在国外已经出现，其目的是为区域规划，特别是城市规划服务。

所谓“防污性能”，是指含水层防止污染的能力。众所周知，不同地质结构的含水层，其防污性能不同。德国学者维尔赫夫（H.Verhuff，1981）[42]曾对此论述过。他认为，在考虑含水层的防污性能时，应着重考虑防止来自地表环境污染对地下水水质影响的能力。因此，主要应考虑复盖层的防污能力及含水层本身对污染物的净化能力两个方面。具体的考虑因素为：水文地质结构，非饱水带的地质条件及土壤条件，地下水埋深，隔水层厚度。根据上述考虑，他把含水层的防污性能分为五级，详见图5.3。

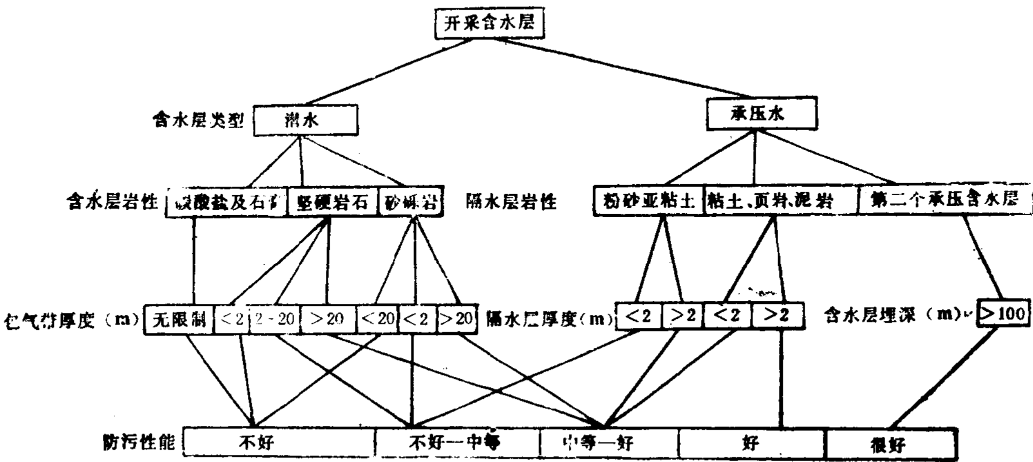


图 5.3 防止来自地表污染的地下水防污性能分类[42]

显然，维尔赫夫的分类还有缺陷，他没有考虑包气带表层土的粘性土、含水层厚度（或含水层贮水量）及隔水层的连续性。因为这些因素对含水层的防污性能也有影响。表层粘性土越厚，污染物迁移到含水层就越困难；含水层越厚(或贮水量越大)，其对污染物的稀释能力越大，地下水越不易污染；隔水层连续性好，没有天窗，承压含水层越不易受污染。显然，防污性能的分区，对城市规划、土地利用规划及地下水资源保护，都有明显的实际意义，它比目前那种目的性不明确的、原则不严格的所谓环境水文地质分区，更具实用性和针对性。但是，这种分区最大的困难是，可能没有足够的地质及水文地质基础数据。

2.局部防护

所谓“局部防护”是指地下水供水水源地的防护。其目的是保持良好的供水水质。从理论上讲，水源地的防护最好的办法是防止整个补给区不出现任何污染的危险。但由于实际上及社会上的复杂因素，要实行这一方针几乎是不可能的。因此，在水源地周围设立一定范围的防护带是比较可行的方法。

在设立防护带时，经常使用的一个概念是“迟后时间”，其含义是污染物从集水区某一点运移到抽水点所需的时间。

对于均匀流场来说，利用稳定流方程，可建立迟后时间t的计算公式[41]

$$t = 2\pi b n_e (r_2 - r_1)^2 / Q\ln(r_2/r_1) \tag{5.37}$$

式中，b为含水层厚度(m)；n_e为有效孔隙度，无量纲；r_1为井孔半径(m)；r_2为某点与井孔的距离（m）；Q为抽水量(m^3/d)；t为迟后时间（d）。

（5.37）式只适用于单个井孔，而水源地一般都是由井群组成。荷兰学者范威格宁（Van Wigeningh）和范杜文布登（Ven Duijvenbooden）[41]提出迟后时间t的计算公式：

$$t = \frac{n_e b}{i} \ln \frac{Q}{Q - r^2 \pi i} \tag{5.38}$$

式中，i为影响半径区内的垂直补给量（m/a）；Q为集水区开采的地下水量（m^3/a）；r为保护区半径（m）；其它符号同前。变换（4.38）式，则

$$r = \sqrt{\frac{Q}{\pi i}\left[1 - \exp\left(-\frac{ti}{bn_e}\right)\right]} \tag{5.39}$$

地下水水源地防护一般分两个带：

一级防护带，或称内防护带。该带防护的目的是防止病原菌对水源地的污染。许多研究证明，沙门氏杆菌在水中的存活期是一般病原菌中较长的，其存活期为44—50天，考虑到一定的安全系数，一级防护带的迟后时间定为60天。这是国外一级防护带常沿用的迟后时间。将此迟后时间及有关参数代入（5.39）式，即可算得其防护带的半径r。据文献[42]报导，荷兰冲积层潜水区的一级防护带半径为10—150m。当然，防护带不应是以井群为中心的圆形地带，其几何形状取决于地下水流向及井群所处的水文地质结构的部位。其几何形状如何确定，详细计算方法请参考文献[43]。

二级防护带，或称外防护带。该带设立的目的是，一旦发现此带内或此带外地下水出现污染时，有足够的时间采取补救措施，以保证良好水质的持续供水。此带范围的确定并不是以污染物的衰减机理为依据，所以此防护带的设立并不能保证水源地不受化学污染物的威胁。因为化学污染物种类繁多，其衰减机理所知尚少。此带的迟后时间一般为10—25年。荷兰冲积含水层水源地二级防护带的半径分别为800—1200m。对于裂隙及岩溶含水层来说，由于其流速大，按10—25年的迟后时间算，其相应的防护带范围必定很大。因此，此带的范围一般定为2km。德国沿用此范围近30年，成功地保护了地下水的优质供水。

应该提出的是，上述一级防护带以60天迟后时间为依据，主要是考虑细菌随水水平迁移60天后基本丧失其病原性，因此，它只适宜于污水河渠或污水管道通过地下径流污染地下水的情况。而对于来自地表污染源（如粪坑、固体垃圾）的病原菌来说，它们首先通过包气带，然后进入含水层作水平迁移。因此，迟后时间60天应是病原菌垂直和水平迁移时间的总和。如不考虑病原菌在包气带垂直迁移的时间，只按水平迁移时间计算其一级防护带范围，其结果必然偏大。这一点，国内外研究业已证实。例如哈托钦森(H.Hutohinson，1974）[44]综合许多研究后建议，当细菌污染源与潜水面垂直距离大于3m时，开采井与污染源的距离一般为15—30m即可。

第二节　地球化学环境与人体健康

二十多年以前，由于环境问题还没有引起人们足够的重视，所以，地球化学的基本理

论主要服务于成矿及找矿方面，地球化学环境与人类健康的关系并没有开展大量的研究。随着环境问题的日益突出，一门新兴的学科——环境地球化学也开始问世，并且发展迅速。就其研究内容而言，环境地球化学是一门有关岩石—土壤—水—植物—动物系统中元素相互作用和分布的学科，它着重于元素在该系统中分布，迁移转化规律及其对人类环境影响的研究。在这一系统中，水是一关键的环节，它与人体健康息息相关。因此，我们不能忽视水文地球化学环境与人体健康关系的研究。

近二十多年来，我国在地方病与水文地质环境(主要是水文地球化学环境)的关系作了许多研究，做出了不少成绩。但是，把水文地球化学环境孤立起来研究，与岩石、土壤、植物、动物等重要的环境条件割裂开来，这是一大缺陷；其次，只重视水中元素与地方病的单纯的相关性，忽视元素间的相互作用，也是一种偏向。因此，本节不单纯阐述水文地球化学环境与人体健康的关系，而是从整个地球化学环境的角度进行阐述。我们想，这也许更符合目前多学科交叉研究的时代要求。

一、地壳元素丰度与人体的化学组成

地球上的一切物质都是地球历史的产物。包括人在内的一切生命也是地球历史的产物。人类从地壳物质中不断地取得能量，摄取营养，才赖以生存和繁衍。那么，地壳化学元素的丰度与人体化学组成有什么关系呢？为此，还必须从生物繁衍的“丰度效应”说起。

近几十年的研究证明，有二十七种元素是生物正常生活有关的，它们是Li、Na、K、Ca、Mg、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、B、C、N、O、F、Si、P、S、Cl、I、Mo、Sn、Mn、Se、As。这些元素大部分在周期表前四个周期里。其中，H、Li、Na和K在原子结构和化学性质上相似，为什么H、Na和K是生物必需元素，而Li不是；Be、Ca、Mg的化学性质相似，Ca、Mg是必需元素，而Be为什么不是。如果单从生物化学性质上来讲，确是令人费解。那么，我们从元素的海水丰度来看，就一目了然了（见表5.6）。表5.6的对比说明，单纯从元素的生物化学性质判断化学元素对生命体的必需性是不够的，生命演化过程中，地壳元素丰度似乎是一个更重要的因素。这一地壳丰度控制生命元素的必需性的现象称之为“丰度效应”。

“丰度效应”作为一种规律，5亿年来一直影响着生物的进化与生存。生物的变异是随机的。一个违背“丰度效应”的错误变异选择将使生物演化引向一条死胡同。例如，蠕虫选择铁来运载血氧，而海鞘则选择钒。原始海洋中铁一度是丰度很大的元素，至今仍比铜和钒高一个数量级，选择铁的蠕虫在摄取营养物方面明显地占优势，且载氧效率高于钒，所以它沿着顺利的方向演化，进化为脊椎动物。相反，由于海水中钒的低丰度，且载氧效率低，在生物体内不能充当多功能的催化剂，结果，海鞘的发育失去了神经系统，其原虫本来有的脊椎也在生长中退化成一个简单神经节，这种神经节毫无思维能力。于是，钒的选择导致生物演化上的退化。

有的学者[3]认为，人的原始诞生地是海洋。人类离开他的诞生地海洋已经许久了，但严格有序排列的遗传基因却将原始的（或许是最佳的）化学组成一代一代地传递下来。人类的化学组成仍保持着与原始海水的相似性。例如，钠是人体必需的常量元素，每天需摄入1100—3300mg/L。漫长的地质历史使易迁移的Na逐渐集中于海洋，陆地生物圈中钠的丰度已很低，无论是饮水、粮食或蔬菜都不能提供足够的钠来维持人体血液中那海水般的浓度水平，于是人类餐桌上不知从什么时候开始出现了食盐。

“丰度效应”的真实性为近二十多年中的数据和资料所支持。60年代，英国的地球化学家汉密尔顿（E.Hamilton）测定了220例英国人体组织中各种元素的含量，他在对数坐标中比较了人体血液与岩石中各种元素的丰度。其结果是，除了原生质主要组分（N、H、O、C）和岩石组分Si以外，两组样品中元素的丰度的相关性是惊人的（见图5.4）[3]。微量元素的区域地球化学过高和过低都会引起疾病，如缺碘引起甲状腺肿，高氟引起氟病等。

人体几乎含有元素周期表中自然界存在的所有元素（见表5.7）。按其占体重的百分比算，分为常量元素及微量元素。

表 5.6　元素在海水的丰度及其生物必需性[3]

元　素	海水丰度 （mg/L）	生物必需性
H	108000.0	必需
Li	0.2	不必需
Na	10500.0	必需
K	380.0	必需
Be	0.0000006	不必需
Mg	1350.0	必需
Ca	400.0	必需

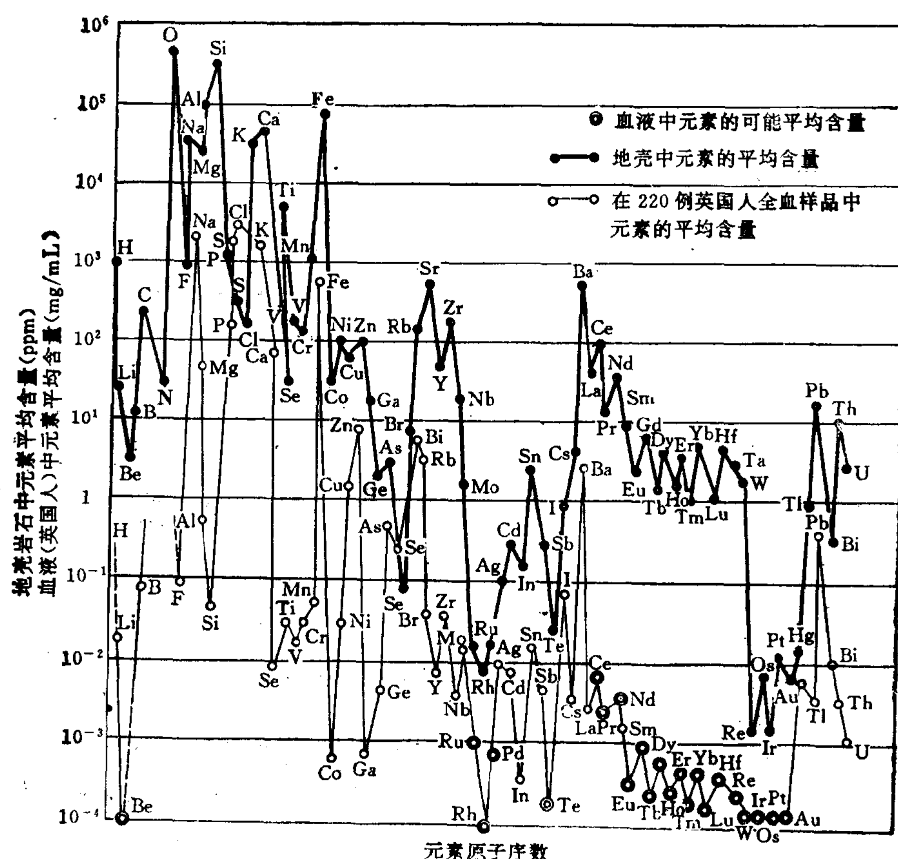


图 5.4　人体血液中与地壳中元素丰度比较[3]

表 5.7 人体的化学组成*[4]

元 素	体内含量（g）	占体重（%）	元素	体内含量（%）	占体重（%）
氧	43 000	61	铅	0.12	0.00017
碳	16 000	23	铜	0.072	0.00010
氢	7 000	10	铝	0.061	0.00009
氮	1 800	2.6	镉	0.050	0.00007
钙	1 000	1.4	硼	<0.048	0.00007
磷	720	1.0	钡	0.022	0.00003
硫	140	0.20	锡	<0.017	0.00002
钾	140	0.20	锰	0.012	0.00002
钠	100	0.14	碘	0.010	0.00001
氯	95	0.12	镍	0.010	0.00001
镁	19	0.027	金	<0.010	0.00001
硅	18	0.026	钼	<0.0093	0.00001
铁	4.2	0.006	铬	<0.0066	0.000009
氟	2.6	0.0037	铯	0.0015	0.000002
锌	2.3	0.0033	钴	0.0015	0.000002
铷	0.32	0.00046	铀	0.0007	0.000001
锶	0.32	0.00046	铍	0.000036	—
溴	0.20	0.00029	镭	3.1×10^{-11}	—

* 按体重70kg的男性计算。

（1）常量元素：占体重0.01%以上者，共12种。它们是O、N、H、N、Ca、P、S、K、Na、Cl、Mg、Si。

（2）微量元素：占体重0.01%以下者，目前检出的约达70多种，它们是Fe、F、Sr、Br、Pb、Cu……等。

如果按元素的地球化学性质及其对人体的必需性来分类，可分为[46]：

（1）必需元素：必需的常量元素为Ca、Cl、Mg、P、K、Na和S，共7种，人每天需要量在100mg/L以上；必需的微量元素为Cr、Co、Cu、F、I、Fe、Mn、Mo、Se和Zn，共10种，每天需要量不超过n mg，

（2）可能的必需微量元素：Ni、Si、Sn和V共4种。

（3）不必需或有毒的元素：Al、As、Cd、Pb和Hg共5种。其中，有些元素可能是必需，但无定论。

（4）其它元素：Sb、Ba、Be、Bo、Br、Li、Rb、Ag、Sr、Ti等，它们对人体健康的影响仍不甚清楚。

二、人体必需的常量元素

（一）钙（Ca）

Ca是人和动物重要的必需元素。成人含有1.25kg的Ca，主要以磷酸盐的形式存在，集中于骨骼及牙齿中。

食品中Ca的主要来源是牛奶（含Ca 65%—75%）；肉鱼蛋含量较少，5%—15%；蔬菜、水果、坚果含量很微。鲍伊等（Bowic, et al.,1985）[45]认为，人从固体食品中摄入量不到其本身含钙量的30%，所以水中钙可能是钙的重要来源；在欧洲21个大城市里，由饮用水提供的Ca的比例为17%（平均值）。但克朗斯等（Crounse, et al.,

1983）[46]则认为，人每天需摄入Ca 25 mmol（1000mg），而硬水中的Ca一般只有3mmol（120mg），所以水中Ca不是摄入Ca的主要来源。在奶制品及蛋白质摄入量高的国家里，一般不会缺钙，与Ca的地球化学分布相关性不明显。但是，在缺钙的酸性砂性土壤地区，如果饮用水为软水，且奶制品和蛋白质摄入少，则可能引起人体缺Ca的问题。

Ca除了是骨骼及牙齿的主要化学组成外，Ca与其它化学元素的反应可能也是一个重要的方面。Ca与一些有毒元素（如Cd、F、Pb、Sr等）的相互作用，可能降低有关元素的毒性。例如，日本妇女中曾发生的“疼痛病”就是一个例子。人们发现，发病的妇女的食品缺Ca及维生素D，而Cd高。Cd来源于用含Cd污水灌溉的稻米，该地区妇女每天摄入的Cd为300μg或更高，而世界其他地区为50μg/d，过量的Cd既抑制Ca的吸收，也会增加尿钙的排出，从而使日本妇女产生软骨病。除此以外，Ca可以减少Pb和^{90}Sr的吸收。

（二）镁（Mg）

在动物和植物中，镁是一个很有生命力的元素，人体中的含量为24g，99%在细胞和骨骼中。

食物中Mg的主要来源是坚果、海产品、豆科植物和蔬菜，肉类的Mg含量为中等，糖、脂肪的Mg很低。在西方国家从食品中摄入的Mg常常不能满足人体对Mg的需要。因此，硬水中的Mg可能是摄入Mg的主要贡献者。例如在加拿大，饮用含Mg高的水，可提供所需摄入量的20%；相比之下，水中Mg低的地区，水中Mg只能提供所需摄入量的1%。有些研究报告指出，人组织中的Ca和Mg的浓度随城市供水硬度而变化，这就说明地球化学影响的重要性。

镁是所有人体组织都必需的元素，它与心肌功能密切相关。有证据说明，镁可能与肾结石的形成有关，肾结石患者尿中Mg的含量比非患者低；用Mg作预防处理说明，肾结石的形成大大减少。

（三）硬度和心血管病

心血管病包括动脉粥样硬化、冠心病、心肌梗塞、心律不齐、脑血管病等。自从1959年日本的研究得出中(风脑血管病)与河水酸度密切相关以来，许多研究报告指出了水硬度与心血管病死亡率成负相关的关系。据文献[45]报导，1969—1973年，在英格兰、威尔士和苏格兰的253个城市，心血管死亡率的研究中，选择了5个因子：水硬度、降雨、气温及两个社会因子，对降雨和两个社会因子进行统计学上的校正后得出，在非常软水区（硬度=25mg/L，以$CaCO_3$计）的心血管病死亡率比中等硬水区（硬度=170mg/L，以$CaCO_3$计）高10%—15%，硬度再进一步增加时，其死亡率没有进一步减少。但是，也有一些报告没有得出负相关的结论。

为什么水的硬度影响心血管病死亡率？硬水是否起保护作用？软水是否有害？是常量元素（Ca、Mg）起作用？还是微量元素起作用？这些问题都还不十分清楚。

心血管病在病原学上是多因素的，这些因素包括：个人生活方式、职业、居住地、心理压力、食品、环境等。人们认为，环境及饮水对心脏病的发生负有20%的责任。1980年和1981年出版了两本这方面的专著进行了总结，并得出以下几点看法[46]：

（1）流病学频繁地证明许多地区水硬度与心血管病成负相关；

（2）研究区域越小，负相关越不明显；

（3）硬水中的Ca，特别是Mg等元素对心血管病有保护的作用，软水中这一类元素(特

别是Se)减少，而有毒元素（Cd，特别是Pb）较高；

（4）许多报告中的相关关系的变化，可能与某些元素对的相互反应和均衡有关，这些元素对是Cu/Zn、Cd/Se和Ca/Cd；

（5）众所周知，抽烟引起心血管病可能是主要的干扰因素；

（6）许多元素来源于食品而不是水（特别是Na），这也可能是个重要因素；

（7）负相关是统计学上的结论，不是病因的证据；

（8）地下水的化学成分与饮用水的成分和食品液体部分的元素有不一致性。

上述几个方面是水硬度与心血管病关系的概括总结。其中虽然有许多不肯定的因素，但至今，水硬度与心血管病的关系仍然是人们关心和研究的问题。但有一点是应该肯定的，软水，特别是很软的水，对人体健康确实是不利的。

（四）钠（Na）

钠是细胞外液体中最主要的阳离子。成年人有约83克的Na；其中约24%在骨骼里，65%在细胞外液体里。每人每天安全的Na吸入量范围是1100—3300mg（成年人）和115—750mg（婴儿），据估计[30]，美国成年人的Na摄入量为1600—9600mg/d。一般来说，从食物中摄入是人体Na的主要来源；但在饮用高Na水时，总Na摄入量中水可能提供很大的一部分。

关于长期的过量摄入Na与高血压有关的说法有一些证据，因此一些国家提倡低Na食物。对于肾疾病、肝硬化、怀孕毒血症等患者来说，也需要低钠食品。美国约20%的人患高血压，因此，美国心脏协会提倡低钠食品，使每天的Na摄入量在2000mg以下，估计有40%的美国人从中得益。

三、人体必需的微量元素

（一）硒（Se）

自从1817年瑞典科学家发现Se以来，直至20世纪60年代，都把硒列为剧毒药品，把它归为有毒元素。到60年代末，一些学者确立了Se对鸡和大鼠是一种绝对的必需元素，不能由其它营养素（如维生素E）来代替，并经定量的科学实验证实，才认识到并确定Se是动物生命活动不可缺少的微量元素之一。

硒在人体及地壳中都是微量元素。在人体中只有几毫克的Se，任何组织的浓度都不超过1μg/g。它以硒酸盐和亚硒酸盐的形式广泛分布于肝、肾、肌肉、血、脾、心、肺等人体组织中。

硒在地壳中含量很微，仅0.05ppm；在各类岩土中，除页岩及土壤分别达0.6和0.2ppm外，其余岩石中一般都不超过0.05ppm。岩石中的元素硒不能被植物吸收，只有经各种风化作用后，元素硒转化为无机（有机）硒化合物、硒酸盐和亚硒酸盐，其中有机硒化合物和硒酸盐最容易被植物吸收。我国湖北恩施地区土壤中硒含量最高，其含Se范围为0.06—45.5ppm，均值为9.7ppm；土壤中的硒主要来自石煤，其均值为329ppm，最高为84000ppm。黑龙江省克山病区土壤的含硒量最低，仅0.06—0.18ppm。地下水中的Se浓度一般都小于0.01mg/L；但是在美国的犹他州，井水Se浓度高达9ppm，科罗拉多州井水Se浓度为0.21ppm，怀俄明州含Se页岩井水中的Se浓度达到使人和家畜中毒的浓度。

植物性食物中的硒含量明显地受生长地表土层硒浓度的影响，生长在不同地区的同一

种植物其含硒量差别很大。硒中毒病区的谷类、稻类及蔬菜是正常地区的200倍，是克山病区的1000倍（详见表5.8）。一般来说，谷物和豆类的Se含量比水果蔬菜高；乳、蛋中的硒含量受饲料的影响，肉被认为是硒的可靠来源。

表 5.8 不同地区食物中的硒含量[3]

地点	玉米		稻谷		黄豆	
	样品数	Se (ppm)	样品数	Se (ppm)	样品数	Se (ppm)
高硒中毒区	45	8.7(0.5—41)	22	4.0(0.3—20.27)	17	11.9(5—22.2)
高硒非中毒区	2	0.57	2	0.97	2	0.34
硒适宜区	82	0.036(±0.056)	76	0.035(±0.027)	31	0.069(±0.076)
邻近硒缺乏区	10	0.009(±0.009)	32	0.022(±0.099)		
克山病区	195	0.005(±0.005)	49	0.007(±0.003)	150	0.01(±0.008)

70年代初，我国科学工作者发现克山病与缺硒有关，硒对克山病的发病有预防作用。这是国内外学者所公认的地球化学环境与人体健康关系的重要发现。人们临床观察认为，克山病是一种营养缺乏病，病理学家提出它属于生物地球化学病。克山病是一种心肌病，其主要症状是心脏扩大、心功能失代偿、发生心源性休克或心力衰竭、心律失常、心动过速或过缓等，多分布在我国东北和西南15个省、区的农村半山区。我国的研究证明，病区中的人群的发和血、土壤和粮食样品均处于贫硒状态。1974年，我国医学工作者在四川做服用亚硒酸钠（Na_2SeO_3）预防克山病试验，对象为病区内1—9岁的儿童，共8495名，其中服硒组4510人，对照组3985人，1—2日开始服药，9日停药。服Na_2SeO_3量为：1—5岁，每周0.5mg；6—9岁，每周1mg；对照组服淀粉片。结果是，服硒组仅10人发病，发病率为2.2‰；对照组54人发病，发病率为13.5‰。1975年又扩大观察人数，结果一致（表5.9）。后经4年追踪观察，服硒组病死6%，对照组50%。这次差别显著的试验结果，首次证明Se是人体必需的微量元素。除此以外，牲畜的白肌病也是缺硒引起，在饲料中加入Na_2SeO_3可治愈。应该指出的是，克山病的病因是复杂的，至今不清楚，缺硒是克山病发病的重要因素，但不是克山病唯一的原因。

表 5.9 投硒组及对照组克山病发病及转为情况[3]

组别	年度	观察人数	发病人数	存活人数			死亡人数
				转慢	好转	转潜	
对照组	1974	3985	54	2	9	19	27
	1975	5445	52	3	10	13	26
投硒组	1974	4510	10	1	0	9	0
	1975	6767	7	0	0	6	1

就硒的生物化学功能而言，它具有保护机体免受氧化损害的功能，它可增加一些酶的活力，它对许多重金属，如Pb、Hg、Cd、As等有毒元素有解毒作用。考虑到硒的必需性及其毒性，各国科学工作者都在研究硒的安全摄入量，我国的建议值为[3]：0—5岁，10—20μg/d；5—10岁，20—40μg/d，10岁以上，40—240μg/d。美国全国科研委员会建

议值为50—200μg/d（成人）。目前，世界各国的饮水Se标准多为0.01μg/L。有人认为[30]，按每天饮水2升计，这样低的浓度连最低的Se的营养量也不能提供。

不可否认，Se既是一个人和动物的必需元素，也是一个有毒元素。动物摄入含硒5—40ppm的谷物，几周或几个月后，就发生慢性硒中毒，通称"碱毒病"，其症状为：贫血、肝硬化、跛行、蹄畸形、脱毛等。我国恩施地区，1960—1964年间，曾发生硒中毒爆发流行，调查248人，平均发病率49.2%；病情最重者，估计人日摄硒量为30mg；外来人，进餐3—4日即发病，牲畜全部死亡。其症状是，中等中毒，脱发脱甲；重病区，少数出现神经症状。流行病区高峰年以后再调查发现，病区人日摄Se量为3.2—6.69mg，平均4.99mg。明显高出安全摄入量的几倍。饮用高Se地下水出现Se中毒现象，国外也有报导[30]：美国犹他州印第安人家庭，饮用井水中的Se为9mg/L，三个月后，脱发，指甲脆弱，无精神。

多次长期的大规模的动物试验证明，Se无致癌性；相反，证明Se的营养状况与癌死亡率成负相关；癌患者与健康人相比，前者血硒水平低于后者。说明Se抗癌，不致癌，但其机理不清楚。

（二）锌（Zn）

锌是人体必需的重要的微量元素，人体含锌1.5—3.0g。主要分布于肌肉（50%）、骨骼（≤30%）、皮肤（≤20%），指甲、发、皮肤可代表Zn的营养状况。

在自然界的岩石中，火成岩（玄武岩，100ppm；花岗闪长岩，60ppm）和页岩（100ppm）含Zn最高，砂岩、灰岩最低。地壳平均含量为70ppm。地下水中一般都在0.01ppm左右，硫化矿床地下水中Zn较高。食品中，海产品含Zn高，牡蛎中的Zn高达1400ppb；新鲜水果及蔬菜中Zn最低，仅2ppm。动物组织中的Zn可生物利用性高，谷物和牛奶中的Zn可生物利用性低。

正常成人锌的日需要量为10—15mg；妇女为弥补随月经的损失及妊娠期的需要，日需约25mg，哺乳期约为30—40mg；婴儿日需量为3mg，据估计，牛奶及人乳的过渡乳和成熟乳均不能满足婴儿锌的需求。据文献[46]报导，对美国低收入的墨西哥人、学校儿童及食素者摄入锌的研究表明，缺锌是普遍的；人类缺锌的其他原因是其他元素（像Cu、Cd和Ca）抑制Zn的吸收。

锌不仅具有生理功能，而且具有营养作用，他是胰岛素组成不可少的元素，影响80多种酶的活性。人缺锌便产生锌的代谢紊乱，导致许多病理变化和疾病，对儿童的生长发育影响最为突出，其症状主要是：生长发育迟缓、障碍、食欲不振、骨畸形、脱发或形成侏儒等。人类，特别是儿童，整个处于一个缺锌的环境（包括地球化学环境），因此产生许多加锌食品。

锌的地球化学环境对人体的影响几乎没有什么证据。但是，许多报告中提到食土癖（即吃土者）这件古怪的事情，通过吃土吸收锌到底是本能的还是有意识通过吞咽土补充必需元素的来源，这个问题的争论仍一直继续着；有些研究报告提到一些"间接的"证据，即当给食土者补充锌以后，食土停止。据文献[46]报导，广泛的动物试验显示出缺锌引起动物许多疾症，诸如免疫功能衰减、增加癌的发病率、产生先天性畸形等，这就促使一些学者继续研究地球化学环境与人体缺锌的关系。

（三）铬（Cr）

铬被认为是人体必需元素还是近几年的事。成年人含铬6mg。铬在自然界中也是个微量元素，地壳的平均值为100ppm，岩石中的超基性岩、玄武岩含量最高，为200ppm，灰岩含量最低，仅10ppm，土壤中铬的含量变化很大，为5—1000ppm。食品中精制食品的铬大大低于粗制食品，例如，小麦，1.75ppm；精粉，0.23ppm；原糖，0.3，精白糖，0.02。由于铬在植物不易迁移，多集中于根部，所以茎、叶蔬菜含铬很低。

铬的主要生物化学功能是一种有机络合物组成成分，这种有机络合物是从酵母分离出来的，它称为"耐糖量因子"（GTF），GTF含有一个Cr^{3+}，这种Cr^{3+}很易被人体吸收，它补助胰岛素发挥作用，促进糖元的合成，刺激葡萄糖氧化。缺铬可能引起葡萄糖代谢的障碍，同时可能引起动脉粥样硬化。GTF的功能还包括降低血清中的胆固醇，增加胆固醇的分解和排泄；有人给老年人及糖尿患者补充铬，结果血清甘油三酯及胆固醇均下降。

地下水中Cr的浓度很低，Cr的饮用标准为0.05mg/L。一般来说，从水摄入铬供人体的需要往往是次要的。近年来的报道表明，人体组织及体液中Cr值有不断下降的趋势，这更证明人体缺乏Cr的怀疑，因此，Cr的地球化学来源的研究可能更显重要。

铬本身也是一个有毒元素，动物试验证明，Cr^{3+}致畸，Cr^{6+}致癌，经常接触Cr的铬酸盐厂的工人，肺癌的发病率高。

（四）氟（F）

氟是人体的必需元素，早已被人承认。成年人含F2.57g，96%集中在骨骼和牙齿里。

人体中氟的主要来源是水，一般来说，水中氟比食物中氟更易于吸收。地下水中F的浓度变化很大，从小于1mg/L到40mg/L，或更高。因此，氟与人体健康的关系，是地球化学环境直接影响人体健康的最好的例子，更明确来说，氟的水文地球化学环境直接影响到人体健康。

在我国的饮用水标准中规定，F的允许浓度为1mg/L，也就是说，1mg/L是最优浓度，小于此浓度可能出现龋齿，高于此标准，可能出现斑釉齿，这是饮用水标准中一个特殊标准。在西方许多国家里，由于供水F浓度低于1mg/L，所以加F，结果使龋齿率下降50%，但也有人反对加F，其理由是F本身也是一个有毒元素，由于从食物摄入的F难以控制，水中加F可能出现不好的效果。一般来说，水中F$>$1—1.5mg/L时，产生斑釉齿；3—6mg/L产生氟中毒，引起骨骼变形，称为氟骨症；$>$10mg/L，可致产生致残的氟中毒。

动物试验证明，Ca、Mg和P会抑制氟的吸收，而Se可能促进F的吸收。苏联学者认为饮水中的F/Ca比值与氟中毒有关，比值越大，发病越高；F/Ca比值$<$0.25时不发生氟中毒，比值为0.25—1.25时，发病率为50%；1.25—2.0时，发病率高达50%—70%。所以，研究地下水中氟浓度与氟病的关系，不应单纯研究两者的相关性，还应研究有关元素与F的相互作用。

（五）碘（I）

在人体必需的微量元素中，碘是首批被确认为生命元素之一。人体内含碘20—50mg[3]或15—30mg[46]，大部分集中在甲状腺组织内，肾脏、唾液腺、胃液腺、乳腺等均含有少量的碘。碘是合成甲状腺素的重要成分，缺碘和高碘都可能引起疾病。

严重缺碘产生地方性甲状腺肿（俗称地甲病），这种疾病在儿童和成年人均可发生。如在胚胎期脑发育阶段，严重缺碘，则由于缺碘导致甲状腺素不足，以致脑发育不全。其临床症状为呆傻、矮小、聋、哑、瘫等，这种缺碘症称为地方性克汀病（俗称地克病），这

是缺碘对人类损害最严重的病症。

在自然界中，几乎所有的碘化合物都溶于水，易于被淋滤。据文献[45]报导，地壳中碘的丰度为0.5ppm，所有火成岩均不超过此值，沉积岩中碘较高，页岩为2.2ppm，砂岩为1.7ppm，灰岩为1.2ppm。食物中，海产品含碘最高，其中以海带为甚，为2000ppb，一般的蔬菜及肉蛋仅几十ppb，但菠菜和水芹分别高达1.64ppm和1.60ppm。地下水中的I很低，一般山区比平原低，从小于1ppb至几十，甚至几百ppb；油田水的I含量高，例如，罗马尼亚，1—5ppm，美国1—100ppm，原苏联的阿塞拜疆为20—25ppm，我国为0.5—1.8ppm。

一般来说，人体内的碘80%—90%来自食品，10%—20%来自饮水。流行病学调查提出，人的需碘量为100μg/d，最低值为44—75μg/d。但各国规定（或建议）的需碘量有所不同，例如[3]，德国，150μg/d；意大利，140μg/d；美国，150μg/d（成年男女）、175μg/d（孕妇）、200μg/d（乳母）；我国，75—225μg/d。

缺碘引起甲状腺肿早已被人公认，但高碘引起甲状腺肿只是在近年来才被确认。从已报道的病例看，其致病剂量，低者为500μg/d，高者为1000μg/d。70年代前，我国高碘甲状腺肿无报道，此后发现，在河北的海滨地区，黄骅、海兴、盐山、孟村、沧县，山东的乐陵、无棣、沾化、滨县、利津，都出现高碘甲状腺肿，据认为是饮用深层高碘水引起，称为水源性高碘甲状腺肿；山西的孝义、河北的新城、固安、永清等地，以及新疆的奎屯乌苏山前倾斜平原，也发现类似情况，但饮用的是高碘浅层水。除此以外，还有食用海带盐及以海带盐腌制的咸菜引起的食物性高碘甲状腺肿，山东日照曾出现这种病症。

综上所述，似乎地甲病与地球化学环境关系不显，但实际并非如此。水碘来自其流经地区的岩石和土壤的可溶性碘，而植物体内碘主要来自土壤，动物碘来自植物和水，而人体碘来自动植物食品及水。所以，水碘不仅可大致反映岩石、土壤中碘水平，也大体反映人体碘的摄入量。因此，研究碘的水文地球化学环境和地甲病的关系是有实际意义的。

表5.10列举了17个调查点的水碘含量和甲状性肿的患病率。表中数据说明，在水碘0.6—1920ppb的范围内，其患病率从30.4%下降到0.5%；再从0.5%上升到41.0%，呈“V”字形。它充分显示水碘与甲状腺肿的很好相关性，碘对甲状性肿的流行有明显的双相关性，存在上限和下限两个阈值，低于下限值或高于上限值均出现甲状腺肿。在上限和下限值之间，患病率处于很低的水平。如以目前比较公认的患病率5%为病区划分界限，则饮水碘对甲状腺肿的阈值为3—300μg/L。

在世界各地广泛地存在高碘区和缺碘区，仅亚洲受此影响的人口就有五亿，所以，研究地甲病的地球化学环境影响是有重大的实际意义的。近年来，一些学者还提出缺碘不是地甲病的唯一原因，是多因子性疾病，是生态紊乱性疾病，是多种元素疾病，如F、Ca、Mn、Zn等都参与致病作用。但这些问题还有待进一步研究。

四、对人体有毒的元素

它们是Al、As、Cd、Hg和Pb。这些元素多半是污染元素，有些可能是人体必需的，但无充足依据。

（一）砷（As）

人体中的砷主要分布于食道、肾、肝、肺和皮肤，血液中As的浓度从不检出—2066μg/g。岩石、土壤及地下水中的As浓度变化很大，常常和人为污染有关，第一节已谈及，

不再重述。食物中的As为（ppm）：甲壳类最高，0.72—4.85；小麦，0.21—0.85；猪肉，0.1—1.10；西红柿，1.44—2.90；黄瓜，0.09—2.0。纸烟中As高，贵州两种牌号的纸烟，每支分别含As75mg和28mg；北京郊区自种烟1.0—1.8mg。

表 5.10 水碘及甲状腺肿患病率[3]

地 点	甲状腺肿		水 碘		年分
	人数	患病率(%)	样数	浓度(ppb)	
贵州凯里县	3177	30.4	20	1.1±0.1	1979
承德市郊区	3174	25.2	10	0.6±0.2	1960
贵州麻江县	[illegible]970	31.5	17	1.5±0.2	1979
石家庄市	3223	2.20	5	3.4±0.6	1979
贵阳市郊区	3098	0.90	17	3.6±0.2	1979
河北黄骅贾家堡	4138	1.50	3	27.2±2.5	1978
河北黄骅张巨河	2889	0.50	2	36.0	1978
河北黄骅歧口	3560	0.60	2	96.0	1979
河北威县	5492	1.40	12	146.0±22.2	1977
河北黄骅东高头	3650	3.10	4	228.6±9.6	1981
河北黄骅前后塘	3630	4.0	2	52.0	1979
河北黄骅前后范	4144	7.3	4	661.2±89	1978
山东无棣水沟村	312	21.0	2	830	1980
山东无棣小王庄	2221	34.0	4	1272	1980
山东沾化辛庄	370	39.0	1	1570	1980
山东无棣马山子	1627	31.7	3	1693	1980
山东沾化杨营村	41.0	41.0	1	1920	1980

就砷的应用历史而论，砷既是一种剧毒剂，也可作为兴奋剂或强壮剂。据报告，欧洲阿尔卑斯山及德国某地人群长期服用一定量的砷，相信可预防许多疾病，并保持精力充沛。相传我国唐代宫女服用少量砒霜（As_2O_3），以保持青春，不易衰老。砷化剂作为临床药剂已长期使用，早在公元前三世纪的《神农本草经》就记载了雄黄（AsS）和雌黄（As_2S_3）的药用功能。缺砷条件下的喂养动物试验证明：缺砷组（饲料含砷低于10—53μg/g）；含砷组（饲料含砷350μg/g)。结果，前者新生幼畜体重下降，发育不良，母羊出现很高的流产率及胎死率等症状。为此，许多国际会议呼吁，在一定条件下砷可能对人体是有益的，不应只看砷的危害的一面。但它作为必需的微量元素还需进一步研究。

砷的过量摄入引起慢性砷中毒，其临床症状为皮肤色素异常，如砷性黑皮症；皮肤过度角化等；流行病学还证明，无机砷化合物是皮肤癌、肺癌的致癌物。

含砷的水文地球化学环境对人体健康的影响是明显的。有关报道说明[3]，我国台湾的西南海岸区，新疆奎屯地区，以及智利的安托法加斯塔城、墨西哥西北部某些地区、阿根廷的科尔多瓦地区，由于饮水砷含量高，发生较大规模的人群慢性砷中毒。我国饮用As标准为0.05mg/L。王连方在新疆奎屯地区的调查指出，引起慢性砷中毒的最低饮水砷含量

为0.13mg/L，患病率为0.7%；平均日饮水中摄入砷1—2mg（相当于饮用0.33—0.66 mg/L砷的水3L），持续10年以上，才发生皮肤癌；台湾的调查表明，饮水中砷浓度至少在0.29mg/L以上，才易致癌。

（二）镉（Cd）

镉是人体不必需的有毒微量元素。它在体内分布极不均匀，主要储存在肝和肾，随年龄的增长而增加，50岁时，体重70kg者，肝和肾平均含Cd量为15—30mg/kg。

在地壳岩土中镉是一种稀有元素，不形成单独矿物，多混入到铅锌矿里，在闪锌矿（ZnS）和菱锌矿（$ZnCO_3$）里，常含有0.1%—0.5%的Cd；硫镉矿（CdS）、方镉矿（CdO）和菱镉矿（$CdCO_3$）是含镉的锌矿的风化产物。因此，铅锌矿的酸性矿山排水中有时含有较多的镉，例如[8]，美国某矿山的170m深的酸性排水里，Cd浓度为41.1mg/L；一般地下水中含镉甚微。

食物中一般都能检出镉，其范围是0.04—5ppm，蔬菜一般小于0.1ppm，因为镉在植物中不易迁移，所以根部的镉含量比茎、叶部分高2倍。但是，环境污染特别是污水灌溉，使稻米含镉量增加，米中镉含量＞1ppm者称为镉米（我国稻米含镉卫生标准为≤0.2 ppm）。据资料统计[3]，我国11个省市25个地区，受镉污染的耕地14万亩，镉米含镉为1.32—5.43ppm。污灌区居民人日摄镉量为50—80μg（低）、260μg（中等）和558—864 μg（高），对照区为18—23μg。国际卫生组织建议，人日允许镉摄入量为57—71μg。人类除水及食品中摄入Cd外，每天吸20支香烟者，摄入Cd 14—16μg。

镉中毒主要是由于体内含巯基的酶系统被抑制所引起。日本妇女的“痛痛病”患者是由于食用镉米（含Cd 0.16ppm）使镉在体内慢性积蓄中毒的结果。Cd置换骨中的Ca，并使骨中的Ca从尿中大量排出，致使骨质疏松、软化多孔。这种慢性中毒潜服期为10—30年，初期腰、背等关节痛，后来全身痛，数年后身长缩短20—30cm，易骨折。至1977年，共死亡207人。“痛痛病”发生在Ca摄入量低的妇女，因此缺Ca的地球化学环境易产生镉中毒。除此以外，Cd也能置换金属酶中的Zn，干扰体内Zn的吸收；与此相反，Zn能拮抗Cd中毒。Se也有同样功能，例如在美国高Se地区心血管病发病率低，可能Se拮抗Cd有关。

动物试验证明，镉对动物有致癌和致突变作用。但流行病学调查镉与人体致癌的证据不多。

结　语

读者看了上述有关地球化学环境与人体健康的阐述，可能提出许多疑问，诸如，许多人体健康的问题与地球化学环境无明显相关；元素相互作用是十分重要的，但涉及元素的生物化学功能，与地学相距甚远；微量元素与人体健康关系的许多问题还没有解决。诸多问题的存在，这方面的研究很难开展下去，或者进行下去也很难取得什么成果。确实，这些问题是现实存在的。但是，回顾以往的一些研究，也许有所启迪。氟和碘的地球化学环境与人体健康的关系虽早已为人们所确认，但是，缺锌的地球化学环境与人体健康的关系只是在近些年前才被人们确认；克山病是缺硒的生物地球化学病，服用Na_2SeO_3起到了明显预防作用，也只是70年代我国地质学者和医学工作者的成果。这些都说明，这个领域还有许多问题值得研究，需要我们大胆探索。

第三节　矿泉水

一、基本概念

矿泉水是一种具有特殊性质的地下水。它以含有某些特殊化学成分或气体为特征而有别于一般地下水。这些特殊成分或气体一般都达到一定的浓度，使其具有保健价值、医疗价值及工业价值。所以，就其使用价值而论，矿泉水可分为饮用天然矿泉水、医疗矿泉水及工业矿泉水。在以前的教科书上曾沿用“矿水”一术语，实际上它是“矿泉水”的同义词。本书使用“矿泉水”一词只不过是尊重目前大多数人的习惯叫法而已。

本书着重介绍两种矿泉水：天然饮用矿泉水及医疗矿泉水。

二、饮用天然矿泉水

（一）饮用天然矿泉水标准

一般地下淡水只要符合饮用水标准即可供饮用。饮用天然矿泉水也是一种可供饮用的地下水。两者的区别在于：饮用天然矿泉水是一种含有一定量矿物质（特别是有益的微量元素）和气体成分的地下水，饮用他有益于人体健康；而可供饮用的一般地下淡水中，其矿物质（特别是有益的微量元素）和气体成分含量较低，饮用他没有明显的健康效果。天然矿泉水是漫长地质历史的产物，他是在自然的地质历史中形成的；而人工配制的“矿化水”，即使化学成分可模拟得基本相同，但他们的医疗保健效果相去甚远。例如，含CO_2的天然碳酸矿泉水对肠胃系统、循环系统疾病和高血压、冠心病等均有一定的疗效；而含CO_2的汽水则达不到此医疗保健的目的。究其原因，目前还是一个未解之“谜”。

随着环境污染的发生，微量元素与人体健康关系的认识加深，以及人们健康意识的加强，饮用天然矿泉水已成为有益于人体健康的天然饮料。什么样的地下水属于饮用天然矿泉水？目前世界上存在着两种观点：一种是，只要该地下水在化学成分和气体成分含量上达到矿泉水标准的规定，无需保健医疗效果的验证，即可称为饮用天然矿泉水，中国和许多国家持这种观点；另一种是，对饮用天然矿泉水有关成分的含量不作任何规定，但却严格规定凡是矿泉水都必须由医疗机构通过临床证实，确有疗效，然后经法定手续报政府批准后才算是饮用天然矿泉水，以法国为代表的持这种观点。

我国国家标准局于1987年发布了饮用天然矿泉水标准（详见附录4）。从该标准及水文地球化学的观点而言，饮用天然矿泉水应具有以下三个基本性质：

（1）水的大多数指标应符合饮用水标准（对比附录3和4）；Se、Zn、F和总β活性等几个组分可超过饮水标准，但应在限量之内；矿化度超过饮水标准，但无限量。

（2）有一种或一种以上的组分达到饮用天然矿泉水标准。但仅矿化度一项达标不能视为矿泉水。因为矿化度大于1000mg/L的咸水或卤水是不宜饮用的。这一点在标准上没有加以说明，是一个缺陷。

（3）水的动态特别是水质要稳定，如水质随时间变化很大，是不宜作为矿泉水开采的。为此，标准中规定，如只有Sr达0.2—0.4mg/L，或只有H_2SiO_3达25—30mg/L时，还必须水温大于20℃或氚同位素年龄超过10年的附加条件。因为这两种组分达上述含量的水往往可能不是深循环水，其化学成分不稳定。

法国是矿泉水生产和出口的第一大国。维希矿泉水闻名世界，表5.11是维希矿泉点的矿

泉水分析结果。该结果说明，如果把$H_2AsO_4^-$换算成以As计，则其含量为0.6--0.97mg/L，为As饮用水标准(0.05mg/L)的12—19倍；F^-的含量为5.31—7.79mg/L，为饮用水标准(1mg/L)的5—7倍。这两个成分都严重超标。可是，这对维希矿泉水的声誉却几乎没有什么影响。由此可见，饮用天然矿泉水到底是以含量为标准，还是以疗效为标准？仍然是一个值得研究的问题。

表 5.11　法国几个大矿泉点的矿泉水成分(mg/L)

项　目	大栅栏矿泉	医院矿泉	假日矿泉	助肋司定会修士矿泉
K^+	95.0	117.3	113.4	74.7
Na^+	1889.0	1878.0	1901.2	1222.9
Ca^{2+}	105.0	157.2	106.0	118.0
Mg^{2+}	10.8	12.7	11.4	12.0
SO_4^{2-}	189.6	181.0	190.1	181.4
Cl^-	347.8	346.0	349.5	231.8
HCO_3^-	4718.4	4378.2	4748.2	3180.5
Li^+	4.6	4.9	4.2	3.3
Sr^{2+}	0.50	0.50	0.50	0.13
I^+	0.04	0.01	0.01	0.01
Br^-	0.08	0.32	0.24	0.24
SiO_2	60.4	45.4	61.1	39.4
CO_2	741.0	112.0	888.0	1315.0
Fe^{2+}	0.80	1.0	1.0	0.7
Mn^{2+}	0.08	0.1	0.08	0.02
Al^{3+}	0.03	0.05	0.04	
Ba^{2+}	0.02	0.04	0.07	0.007
F^-	7.79	6.27	5.31	6.46
$H_2PO_4^-$	0.48	0.29	0.68	0.39
$H_2AsO_4^-$	1.41	1.41	1.83	1.13
矿化度	4996	5130	5050	4100

（二）饮用矿泉水中的微量元素与人体健康

我国的饮用矿泉水标准中有9个指标：Li、Sr、Zn、Br、I、H_2SiO_3、Se、CO_2和矿化度。其中Zn、Se和I是人体必须的微量元素，他在人体中的作用在本章的第二节中已有详细的论述，不再重复。下面仅就其余的指标作简要的论述。

锂(Li)　锂目前仍未被列入人体必须的微量元素，它在人体的大多数组织中含量甚微，仅0.002—0.6μg/g[46]，仅在淋巴腺中含量较高，体内这样低的含量水平没有任何生理功能。在现在医学上常利用锂制剂治疗躁狂抑郁疾患者，具有良好的疗效。据认为[6]，锂对中枢神经系统活动有调节作用，能安定情绪；流行病学调查表明，饮水中含锂高的地区，精神病患者少；欧洲一些国家早已利用含锂高的矿泉水治疗肾结石、痛风和风湿症，

效果较好。但锂对人体健康影响的许多问题还有待研究。

锶（Sr） 目前仍未把锶列为人体必须的微量元素，它在人体组织中含量很低，仅骨骼和牙齿中含量较高。锶和钙的化学性质相似，它可置换骨骼中的钙，在某种程度上能起到钙在人体中的作用，钙和锶都是亲骨型元素，二者分布是平行的，即含钙丰富的器官，一般锶的含量也较多。临床可见[3]，维生素D缺乏引起的佝偻病患者，尿锶排泄量增多，骨骼内锶含量减少。锶和钠、钾、钙等一样，被列为比较无害元素[3]。因此，矿泉水中适量的锶是有益。但也必须指出，放射性^{90}Sr在骨骼中聚集会引起癌症；锶竞争性地抑制成骨组织钙化，例如，前苏联土库曼地区土壤锶含量高，植物锶含量也高，动物食用此类植物，其骨骼变脆，微弱变形[3]。

溴（Br） 溴在自然界中普遍存在，但量低。人体组织及血液中含量为0.3—5μg/g[46]。至今溴仍未被列入人体必需的微量元素，他在人体内没有特别的功能。但他对人体中枢神经系统有抑制和调节功能，医学上的溴制剂为镇静剂，溴矿泉水也广泛用于治疗神经官能症。

硅（Si） 据文献报导[46]，1972年确定硅是鼠和鸡的必需基本元素，缺硅对软骨组织、皮肤和动脉壁的影响都有许多证据。硅在粘多糖及胶原质的合成都是不可少的，对结缔组织发挥正常的功能有良好的作用。人体的许多组织都含有硅，其含量为3—60μg/g，在皮肤、结缔组织和淋巴结中含量更高。目前，虽然还没有把硅正式列为人体必需的微量元素，但许多研究证明，硅可能是人体的必需微量元素。有一些流行病学研究证明[6]，饮水含硅高的地区，冠心病死亡率相对较低，当然这仅是统计学上的证据。动物试验证明，饲料缺硅，动物出现生长缓慢、器官萎缩、骨异常等症状；但也有些人认为，长期饮用酸性硅质水，可使SiO_2在动脉管壁内蓄积，可能引起高血压、动脉硬化及脑溢血。但是，硅最大的危害还是含硅的石棉，石棉纤维对人是十分有害的，它通过呼吸系统进入人体，可能引起严重的或致命的疾病，诸如肺癌、胸膜和腹膜癌等。据估计[46]，全世界约400万严重接触石棉的工人，35%—45%将死于与石棉有关的癌症。

二氧化碳（CO_2） 矿泉水中的CO_2除了使水具有良好的口感之外，对消化系统及心血管系统也有一定良好的效果，但他对人体没有其他特殊的功能。

我国矿泉水标准中，选择Zn、Se、I、Br、Sr、Si、Li这七个元素作为饮用天然矿泉水的微量元素指标，看来主要是参考了一些国际上的标准。但为什么要选择Li、Br、Sr这样一些未被公认为人体必需元素，且其生理功能又十分不清楚的微量元素；为什么不选择像Cu、Mn、Co、Mo等已被公认为人体必需且其生理功能比较清楚的元素。迄今还没有详尽的令人信服的解析。

（三）饮用天然矿泉水的类型及其形成条件

按习惯，饮用天然矿泉水的分类常以其达标的组分命名。诸如，仅CO_2达标者，称为碳酸矿泉水；CO_2和锌同时达标者，称为含锌碳酸矿泉水；H_2SiO_3和Sr同时达标者，称为含偏硅酸、锶矿泉水；等等。有时还加上该矿泉水的水化学类型(多半是以舒卡列夫分类法定型）。诸如，含碳酸重碳酸钠型矿泉水，含偏硅酸、锶重碳酸钙镁型矿泉水，等等。

就水文地球化学观点而论，地下水中某些微量元素含量达到饮用矿泉水标准的情况，都是在一定的地层、构造及水文地球化学条件下形成的。我国是一个矿泉水蕴藏丰富的国家，已发现的有几千处，已正式通过鉴定的也有几百处。就容观的控制而言，矿泉水多分

布于地壳活动活跃或新生代火山活动强烈的地区，例如，我国的台湾省，它是地震相当频繁、新生代火山活动最强烈地区之一，在这仅$3.6\times10^4km^2$面积内，即有温泉100多处，还有许多低温碳酸泉，其矿泉密度居全国之冠。

就出现的矿泉水类型而论，含偏硅酸和含锶矿泉水最丰富，其次是含碳酸矿泉水，含锌、含锂、含碘、含溴矿泉水极少，含硒矿泉水至今在我国未发现。就矿泉水的价值而论，含锌和含硒矿泉水最好，含碳酸次之，含偏硅酸和含锶的矿泉水最一般。

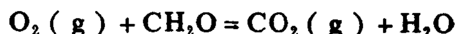
下列着重从元素水文地球化学观点出发，结合构造及地层岩性，简明阐述某些矿泉水的形成条件，或许对寻找和发现矿泉水有帮助。

1.含碳酸矿泉水

按我国的标准，地下水中CO_2含量大于250mg/L时称为含碳酸矿泉水。一般认为，水中CO_2达此值时便有医疗保健的效果，这是标准制定的依据。但各国的标准不一，前苏联为500mg/L，日本为1000mg/L。

水中的CO_2来源有二：一是生物来源，一是深部的火山和变质来源。

生物来源的CO_2来自于有机物的分解或植物的呼吸。它可以发生于地下浅部或深部。浅部的有机物分解反应如下：



$$O_2(g)+CH_2O=CO_2(g)+H_2O$$

式中，CH_2O代表有机物。此反应一般限于包气带和浅层潜水。深部CO_2的产生来源于一些氧化剂（如SO_4^{2-}、NO_3^-、$Fe(OH)_3$、MnO_2）氧化深部沉积地层中的有机物，如SO_4^{2-}氧化有机物



$$2CH_2O+SO_4^{2-}=HCO_3^-+HS^-+CO_2+H_2O$$

经此反应的地下水，一般SO_4^{2-}甚低，有时有H_2S。

水中CO_2的火山或变质来源。在地壳深部400℃的高温下，CO_2可从岩石中分离出来；火山活动过程中带来许多气体，其中有大量CO_2，CO_2的溢出预示着火山活动进入晚期或远离高温热源。这种作用所产生的CO_2可沿着断裂通道进入深循环的地下水中。在岩浆侵入体的接触带上，特别是灰岩变质为大理岩的过程中，会释放出大量的CO_2。

一般来说，生物起源的CO_2很难达到矿泉水CO_2含量标准，因此，含碳酸矿泉水中的CO_2几乎都源于地壳深处，特别是CO_2浓度高达1000mg/L以上时，几乎都与岩浆分异及热变质有关，它们多分布于新生代火山活动区或构造断裂带上。例如，黑龙江五大莲池矿泉水（CO_2=1700—2600mg/L）产于新生代玄武岩中，云南腾冲矿泉水(CO_2=2500mg/L）从火山断裂带中涌出，广东罗浮山矿泉水（CO_2=1905mg/L）出现于花岗岩构造断裂带中。这一类矿泉水几乎都是HCO_3冷矿泉水。

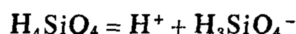
2.含偏硅酸矿泉水

硅在地壳中的丰度仅次于氧。硅酸盐矿物是火成岩的主要造岩矿物，所以火成岩中含硅最多，其次是砂岩、变质岩，灰岩硅含量最少。总之，硅在各类岩石中广泛分布，所以含偏硅酸的矿泉水分布也广泛。

硅虽然广泛分布于各类岩石，但地下水中硅的浓度并不高，一般都低于15mg/L。这与硅的水文地球化学性质有关。

以前的文献中认为，硅在水中以胶体的形式存在，偶然以带负电的络阴离子形式出现，如SiO_3^{2-}、$H_3SiO_4^-$。最近的研究证明，在大多的天然水中，硅以单分子硅酸(H_4SiO_4)

的形式存在，硅酸可按下式离解



$$H_4SiO_4 = H^+ + H_3SiO_4^-$$

某些研究[15]证明，pH＝8.4—8.9，温度为25℃时，$H_3SiO_4^-$不会超过总溶解硅的10%。

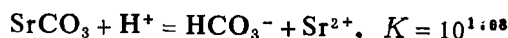
石英是最广泛的含硅矿物，其溶解度低，且随温度升高溶解度增大（以SiO_2计）[15]：晶质，25℃，6mg/L（石英），27mg/L（方英石）；84℃，26mg/L（石英），94mg/L（方英石）；非晶质，25℃，115mg/L，100℃，370mg/L。上述数据说明，在其他条件相同的情况下，温度是水中硅含量的重要因素。除SiO_2外，还有许多硅铝酸盐矿物，它们的溶度积常数K_{sp}分别为：晶质SiO_2，10^{-4}；非晶质SiO_2，2×10^{-3}；钙长石($CaAl_2Si_3O_8$)，$10^{-19.42}$；钠长石（$NaAlSi_3O_8$），$10^{-18.0}$；钾长石（$KASi_3O_8$），$10^{-20.57}$；白云母〔$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$〕，$10^{-49.1}$。这些数据说明，非晶质SiO_2的溶度积常数最大，而其他硅铝酸盐的溶度积常数都很小，它们可能是控制水中硅浓度低的重要因素。

含偏硅酸的矿泉水中的硅以H_2SiO_3计（许多国家以SiO_2计），其含量多为几十mg/L，大于100mg/L的比较少。H_2SiO_3大于100mg/L的矿泉水多出现于火山活动区或侵入岩的断裂带，水循环深处的地温较高。例如，出现于火山断裂带的腾冲矿泉水，其H_2SiO_3为117mg/L；出现于燕山期花岗岩断裂带中的云南个旧市的克勒矿泉水，其H_2SiO_4为113.7mg/L。

3.含锶矿泉水

锶在各种岩石中含量[45]：超基性岩和砂岩最低，分别为1mg/kg和20mg/kg；灰岩最高，为500mg/kg；玄武岩、花岗岩、花岗闪长岩及页岩中，锶的含量也比较高，在300—465mg/kg间。这些岩石中含锶矿物的溶解，都可能使地下水中含微量的锶。大多数灰岩中Sr/Ca比小于1/1000。

菱锶矿（$SrCO_3$）及天青石（$SrSO_4$）是主要的两种含锶矿物。$SrCO_3$与含CO_2的水相互作用时，其反应为：



$$SrCO_3 + H^+ = HCO_3^- + Sr^{2+},\quad K = 10^{1.88}$$

按照上述反应，如pH＝8.0，〔HCO_3^-〕＝10^{-3}mol（61mg/L），以最简单的方法计算，〔Sr^{2+}〕＝10mg/L。25℃时，$SrSO_4$的$K_{sp} = 10^{-6.35}$，如水中〔SO_4^{2-}〕＝10^{-3}mol（96mg/L），则〔Sr^{2+}〕＝39mg/L。地下水中Sr^{2+}的浓度多小于1mg/L，即使锶浓度高的矿泉水，Sr^{2+}也不过3—4mg/L，它们都远低于$SrCO_3$和$SrSO_4$的溶解度界限。所以说，含锶矿泉水主要决定于岩石中锶的含量，及水的循环条件。一般来说，含锶矿泉水多出现于灰岩地层中，花岗岩等火成岩中也不少。

4.含锌矿泉水

锌在地壳中平均含量为70mg/kg，只有玄武岩及页岩为100mg/kg，大于地壳平均含量，其他火成岩中的锌稍低于地壳平均含量，砂岩和灰岩中锌平均含量低，分别为16和25mg/kg[45]。除锌矿床外，它在其他岩石中很分散；锌在水中主要以二价的阳离子出现，很易被吸附。因此，含锌的矿泉水很稀少。在我国，目前仅发现几处，例如，四川华蓥山矿泉水，Zn^{2+}＝0.26—0.63mg/L，产于三叠纪的砂页岩。广东罗浮山矿泉水，Zn^{2+}＝0.24—0.31mg/L，产于燕山期黑云母花岗岩。山西闻喜焦山矿泉水，Zn^{2+}＝0.48—1.2mg/L。

5.含锂矿泉水

锂的地壳丰度很低，仅20mg/kg。岩石中，页岩的丰度最高，为60mg/kg，其次为花岗岩，30mg/kg，其他岩石锂的丰度均低于地壳丰度[45]。含锂的硅酸盐矿物有锂云母、黑云母、锂辉石、锂绿泥石等，这些矿物的溶解度很低。锂为碱金属，它的化学性质活泼，在水中主要以Li^+形式存在，易被吸附，易被植物吸收。鉴于上述原因，含锂矿泉水很少见。目前我国发现的含锂矿泉水有：福建漳州仙景矿泉水，$Li^+=3.1$mg/L，产于花岗岩体断裂带中；云南腾冲矿泉水，$Li^+=0.31$mg/L，产于火山断裂带。看来，含锂矿泉水与火山活动和岩浆岩有关。

6.含溴矿泉水

溴为卤族元素，其地壳丰度为2.5mg/kg，它主要富集于海相沉积的页岩（4mg/kg）及灰岩（6.2mg/L）中[45]。溴有很强的挥发性，溴盐很易溶于水，自然界中很少见到其独立矿物。溴在水中以Br^-存在，在河水及地下淡水中，Br^-含量很低，但地下热水中Br^-可达几mg/L，甚至大于20mg/L；在海水及卤水中，由于蒸发使水中Br^-浓度增加，海水为66mg/L，卤水甚至可高达3720mg/L[17]。此外，粘土层的薄膜超滤效应也可使水中Br^-浓度升高。含溴的矿泉水很少，我国已发现的含溴矿泉水有：上海天厨矿泉水，$Br^-=4.79$mg/L，产于深500多米的寒武系灰岩中；陕西大荔县同州矿泉水，$Br^-=0.6$—1.2mg/L，产于砂卵石层及奥陶系灰岩裂隙岩溶水中。

7.含碘矿泉水

碘也是卤族元素，其地壳丰度很低，仅0.5mg/kg，火成岩中碘的丰度一般都不超过地壳丰度，而砂岩、页岩和灰岩中碘的丰度较高，分别为1.7、2.2和1.2mg/kg[48]。碘的循环强烈受生物作用的影响，海水中碘含量仅0.06mg/L，但它能富集在海生植物中。地下水中碘浓度一般仅nμg/L—$n+$μg/L，但在一些第四系松散地层中，地下水中的碘浓度最高可达1.92mg/L（见表5.10），超过矿泉水标准；达到矿泉水标准的也不少（见表5.10），但目前未作为矿泉水开发。这些地下水多分布于滨海或近滨海地区，与海相沉积及海侵有关。像这样含碘量达矿泉水标准的地下水，若作为矿泉水开发，在当地销售应持慎重态度，因为当地人群除水碘摄入外，还有食物碘的摄入，属高碘摄入区，很易产生高碘甲状腺肿。因此，含碘矿泉水最好销往水碘低的地区。

8.含硒矿泉水

硒属于过渡非金属，是一种稀有非金属元素，它在地壳的丰度很低，仅0.05mg/kg；在岩石中，它富集于页岩，特别是煤系页岩中，含量达0.6mg/kg；其它岩石均不超过地壳硒的丰度；此外，土壤中Se的丰度可达0.2mg/kg[45]。硒在地下水中以络阴离子出现：SeO_3^{2-}（亚硒酸根）和SeO_4^{2-}（硒酸根）。前者为低价硒（Se^{4+}），存在于酸性弱还原环境中，与铁结合形成难溶的亚硒酸盐（$FeSeO_3$）；后者为高价硒（Se^{6+}），存在于碱性氧化环境中，易在水中迁移，但SeO_4^{2-}可被铁的氢氧化物吸附，也易还原为元素硒。由于自然环境中硒的稀少，含硒矿泉水也十分稀少，目前我国尚未发现。但文献[17]中曾报道，灌区农田排水中硒达1mg/L。

三、医疗矿泉水

（一）医疗矿泉水标准和分类

具有一定医疗效果的地下水称为医疗矿泉水。这种矿泉水往往含有一些特殊的气体成分、化学成分及温度，通过饮疗或浴疗产生医治疾病的作用。

我国的医疗矿泉水目前还没有正式的国家标准。1964年，在全国理疗和疗养专题大会上，规定了各类医疗矿泉水主要成分含量的最低限值；1984年，全国疗养学术会议上又进行了修订，提出了修订方案（见表5.12）。目前世界各国的标准也不甚统一（表5.13）。

医疗矿泉水的命名与天然饮用矿泉水一样，主要是根据其达到最低限量的成分，此外还考虑温度。温度也是疗效的重要物理指标，按温度可分为：冷泉，低于25℃；温泉，25—37℃；热泉，38—42℃；高热泉，高于42℃。例如，氡、硫化氢、硫酸钠型高热复合矿

表 5.12 中国医疗矿泉分类修订方案(1981)[7]

编号	矿水名称	矿化度(g/L)	主要离子成分		特殊组分(g/L)
			阴离子	阳离子	
1	氡泉				$Rn>30.53$(Bq/L)
2	碳酸泉				CO_2 >1
3	硫化氢泉				总S量 >0.002
4	铁泉				$Fe^{2+}+Fe^{3+}>0.01$
5	碘泉				I^- >0.005
6	溴泉				Br^- >0.025
7	砷泉				As >0.0007
8	硅酸泉				H_2SiO_3 >0.05
9	重碳酸盐泉	1	HCO_3^-	Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}	
10	硫酸盐泉	1	SO_4^{2-}	Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}	
11	氯化物盐泉	1	Cl^-	Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}	
12	淡温泉	<1			T >34℃

表 5.13 中国、日本、前苏联和德国医疗矿泉水限值比较[7]

组分		中国	日本	前苏联	德国
总溶解固体	g/L	1	1	2	1
Rn	Bq/L	20.35	30.53	46.25	183.15
CO_2	g/L	0.5	1	0.5	1
总S	g/L	0.002	0.002	0.01	0.001
$(Fe^{2+}+Fe^{3+})$	g/L	0.01	0.02	0.02	0.01
I^-	g/L	0.005	0.01	0.005	0.0013
Br^-	g/L	0.025		0.025	
H_2SiO_3	g/L	0.05		0.05	
总As	g/L	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
H^+	g/L		0.001		
Al^{3+}	g/L		0.1		
Cu^{2+}	g/L		0.001		

泉，氡高热泉，等等。

（二）矿泉水中特殊气体的形成

二氧化碳、硫化氢及氡这三种气体是医疗矿泉水三种特殊气体成分，它们是这种矿泉水的重要成分。

1.氡气的形成

氡是镭的蜕变产物，是一种放射性气体，其半衰期仅3.825天。含镭岩石是氡的发生源。岩石中的镭在蜕变过程中不断地放出氡气。地下水在含镭岩石中流动，接受岩石中不断放出的氡，并在有利条件下聚集而形成氡水。其条件是：（1）岩石的含镭量及裂隙发育程度。含镭量愈高裂隙愈发育，愈有利于氡在水中聚集。（2）地下水在含镭岩石中流动缓慢且流程长，与岩石接触时间长，有利于水中氡聚集。（3）温度低，氡在水中溶解度高，反之则相反。一般来说，酸性花岗岩含有较多的放射性元素。因此，含氡矿泉水多分布于裂隙发育的酸性花岗岩地区。例如，著名的辽宁汤岗子温泉出露于花岗岩中近东西向的断层裂隙中，Rn高达168.35Bq/L；广东从化温泉出露于燕山期花岗岩中，有泉眼六处，其分布受断层控制，Rn高达114.48Bq/L。

2.硫化氢气体的形成

硫化氢气体在医疗矿泉水中有重要的医疗价值。表4.12中规定，硫化氢泉的标准是总硫大于2mg/L，这里的总硫是指H_2S（溶解于水中的气体）、HS^-及S^{2-}中的S^{2-}，而不包SO_4^{2-}的S^{6+}。因为H_2S在水中可产生下列离解



$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$



$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

从图2.5的硫体系的Eh-pH图解中可以看出，水中各种硫的存在形式严格地受pE（或Eh）和pH值的严格控制，H_2S只有在还原环境（Eh＜250mV）中才出现。

水中的H_2S主要是生物化学起源。在还原环境中，在脱硫细菌的作用下，SO_4^{2-}作为氧化剂，使有机质被氧化，而SO_4^{2-}（S^{6+}）被还原为HS^-



$$2CH_2O + SO_4^{2-} = HS^- + 2HCO_3^- + H^+$$

所以H_2S（或HS^-）常常与油气田共生。但是，这种情况只有在地下水缺铁的条件下产生。因为，铁的存在，可形成铁的硫化物沉淀，所以含H_2S的水中必然缺铁。

水中H_2S另一个来源是与火山活动和热变质作用有关。H_2S气体可来源于火山活动中的气体及岩浆的分异，也可来源于金属硫化物高温下的水解，如黄铁矿（FeS_2）与大于45℃的水作用可产生H_2S



$$FeS_2 + H_2O = FeO + H_2S + S$$

含H_2S高的矿泉水的天然露头附近，往往形成淡黄色的泉华，这是水中的S^{2-}被氧化为S的结果。例如我国云南腾冲矿泉水区及西藏羊八井地热区的周围均有此现象。新疆乌鲁木齐市的水磨沟温泉H_2S浓度最高，达57.2mg/L，水温为72℃；吉林抚松矿泉出露于火山岩及花岗岩接触带，H_2S为3.6mg/L，水温为62℃。

关于医疗矿泉水中CO_2的形成前已述及，不再重复。

（三）各类矿泉的医疗作用

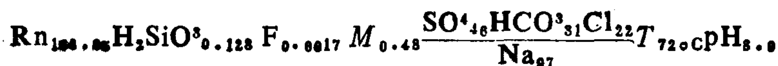
矿泉水的医疗作用与它所含的气体成分、盐类组分及微量元素有关，但各类矿泉水都有一定的适应症和禁忌症，并不包治百病。因此，对各类矿泉水的医疗作用有初步的了解

是有益的。

1.氡泉

水中氡的含量达30.53Bq（贝可）即可称为氡泉。一些人的临床治疗证明，水的Rn＝10.18Bq/L时也有一定的医疗意义。

氡泉主要用于浴疗，也可作饮疗。浴疗时，氡可穿透皮肤进入体内，在皮肤上形成一层含氡的放射性薄膜，不断产生放射性，从而起到治疗作用。饮疗时，被胃肠道吸收发挥作用。氡水对心血管系统和神经系统有调节功能，对心血管病、神经炎、神经痛及关节炎有疗效，但对晚期高血压、重动脉硬化、各种出血性疾病、传染病等不宜。我国氡水分布广泛，如汤岗子泉、临潼泉、抚松泉、从化泉等。这类泉多为高热多种成分的复合泉，如汤岗子泉为微含硫化氢的氡、硅酸复合高热泉，其库尔洛夫式为



$$Rn_{198.86}H_2SiO^3{}_{0.128}F_{0.0017}M_{0.48}\frac{SO^4{}_{46}HCO^3{}_{31}Cl_{22}}{Na_{97}}T_{72^\circ C}pH_{8.9}$$

2.硫化氢泉

含总硫达2mg/L以上者为硫化氢泉。它多用于浴疗，但欧洲一些国家也用于饮疗。硫化氢在皮肤上形成硫化碱，具有软化溶解角质、扩张皮肤血管、增进皮肤血液循环等医疗作用，因此对疥癣顽病疗效显著，对调剂血压、刺激和兴奋神经也有一定作用。但对腹泻、急性炎病、严重动脉硬化者不宜。属这类的矿泉水有：新疆乌鲁木齐水磨沟泉、云南腾冲硫磺塘、黄瓜青泉、安徽半汤泉、江西量子县庐山泉等。

3.碳酸泉

CO_2达1000mg/L以上者为碳酸泉。它既可做饮疗也可做浴疗。饮疗时，具有改善消化系统、通便利尿的功能。浴疗时，具有降低血压、治疗皮肤病和妇科病、治疗某些心血管病等有一定疗效。但对溃疡病活动期有出血倾向者、心力衰竭病患者、脑出血可能者、传染病和精神病患者等不宜。我国达CO_2医疗矿泉水标准者不少，如五大莲池泉、深圳泉、内蒙海拉尔维纳泉、甘肃白浪沟泉等，多属冷泉。

4.铁泉

水中总铁含量大于10mg/L者属铁泉，它又可分为重碳酸铁泉（阴离子以HCO_3^-为主）和硫酸铁泉（阴离子以SO_4^{2-}为主）。

铁泉宜饮疗为主。因为水中铁离子多以Fe^{2+}为主，暴露空气中后很易氧化为Fe^{3+}，从而产生铁的氢氧化物、氧化物及碳酸盐等难溶盐沉淀，故应直接饮用新鲜泉水。它是治贫血的良好饮剂。铁泉也可用于浴疗，但只有铁以离子状态存在时方能透过皮肤被肌体吸收，它对皮肤及粘膜有明显的收敛作用，以硫酸铁泉最显著，可治皮肤病及粘膜病。但各种热性病者、急性胃炎、溃疡不宜使用。此类泉我国很少出现，只有甘肃通渭泉（总铁35mg/L）、五大莲池泉、云南腾冲迭水河泉等。

5.溴泉

水中Br^-含量达25mg/L者属溴泉。饮疗和浴疗均可。它主要适于治疗神经官能症、植物神经紊乱症、神经痛及失眠症等。此类泉不多，山东玉门专草湾泉（Br^-＝40mg/L）和山东威海泉（Br^-＝33mg/L）属此类。

6.硅酸泉

水中H_2SiO_3达50mg/L以上者属此类。可作饮疗或浴疗。饮疗对肌体生长和骨骼钙化

均有作用。浴疗宜于治疗湿疹、痒疹、荨麻疹、牛皮癣、阴道炎等。它在我国分布广泛，如云南攀枝花泉（$H_2SiO_3=175mg/L$）、河南临汝泉（165mg/L）、辽宁汤岗子泉（153mg/L）等。

7.碘泉

水中I^-含量达5mg/L以上者属此类。浴疗适于动脉硬化、甲状腺机能亢进、风湿性关节炎、皮肤病等。饮疗适于月经失调、更年期综合症、高血压、动脉硬化等。碘泉出现甚少，我国尚未发现。

8.矿泉水温度的医疗作用

矿泉水的温度是治病的一个重要物理因素。大多数医疗矿泉水都是大于25℃以上的水。热水浴能降低神经的兴奋性，有镇静作用，它使皮肤血管扩张、心跳加速、血压下降，因此它适于神经过于兴奋患者、动脉硬化、高血压患者、脑溢血后遗症者及半身不遂患者。此外，矿水温度可促进皮肤对各种微量元素及其它成分的吸收和排泄，所以水温是一个积极的治病因素。与此相反，冷水浴疗的作用是，提高神经的兴奋性，皮肤血管收缩，心跳加强，血压稍升等。

除上述几种类型泉的医疗作用外，尚有碳酸盐泉、硫酸盐泉及氯化物泉等未述及。实际上，医疗矿泉水的医疗作用并非某种组分的单独作用，而是多种组分（包括气体成分、矿物盐、微量元素）综合作用的结果。各地的矿泉水能治什么病，如何治病，有什么疗效，都因地因泉而异，是一个十分复杂的问题，已超越本书的范围。

思考题及习题

1.一个没有防渗的污水渗坑，污水中的常规离子浓度中等，但NH_4-N、细菌及有机质含量很高，下伏为埋深4m的砂砾石含水层。监测结果表明，潜水硬度、NO_3-N及HCO_3^-浓度大大高于随近的天然水含量，但NH_4-N浓度很低。试述潜水化学成分变化的水文地球化学假设（提示：从阳离子交换、氮转化及氧化还原反应去解析）。

2.在野外进行80×80cm，深180cm的大型土柱试验。土表面种植作物。灌溉水及175cm深处渗出水的分析结果如下：

组分	污灌			清灌	
	灌溉水	渗出水		灌溉水	渗出水（稻地）
		旱地	稻地		
SO_4^{2-}(mg/L)	78.5	600.0	182.0	43.8	122.0
NO_3-N(mg/L)	0.34	15.0	9.7	2.6	6.6
NO_2-N(mg/L)	0.003	0.015	0.08	0.015	0.009
NH_4-N(mg/L)	15.1	0.14	0.33	0.23	0.13
R-N(mg/L)	3.82	1.03	0.69	0.71	0.79

表中所列为试验开始后头20天渗出水的平均值，R-N为有机氮。试述什么样的水文地球化学作用使水渗过土柱后组分浓度变化？

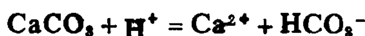
3.某潜水含水层，上部为10m厚的粗砂，下部为夹有粘性土透镜体的中细砂，水位埋

深4.5m。勘探及取样分析表明：上层水向下层流动，上部水中DO（溶解氧）为2—6mg/L，NO_3^-为30—50mg/L，并已证明水中的NO_3^-来自肥料；下部水中DO=0mg/L，NO_3^-为微迹量。潜水主要受大气降水补给。试述水从上部含水层向下部含水层流动时，为什么NO_3^-和DO急骤降低。

4.设用含NH_4-N 50mg/L、Ca^{2+}=60mg/L、Mg^{2+}=12mg/L的污水灌溉，灌区潜水埋深2m，包气带土的$CEC=7.2$meq/100g，连续灌溉稻田100天，灌溉面积为100m²，共灌污水1000m³，包气带土的容重为$\rho_b=1.5g/cm^3$。假设污水中的NH_4^+全部被包气带土层吸附，100m²灌区下包气带土层的NH_4^+吸附容量是多少？地下水是否受NH_4^+污染？（提示：参考本章例题1；答案：包气带土层的NH_4^+吸附容量为89.64kg。）

5.为什么Cr比Hg、Pb、Cd更易污染地下水？

6.某一铅锌矿酸性矿坑排水pH=3，Pb^{2+}=4mg/L，当酸性矿坑排水流过灰岩时，产生下列反应：



$$CaCO_3+H^+=Ca^{2+}+HCO_3^-$$

结果，pH上升到7.8，Pb^{2+}降至0.3mg/L。流动过程中Eh变化很小。试述pH上升，Pb^{2+}下降的原因，并列出相应的化学反应式。

7.在实验室进行F^-的吸附平衡试验，取得下列数据：C，溶液中F^-的平衡浓度；S土中吸附的F^-。

C （mg/L）	2	4	8	16	20
S （mg/kg）	80	110	140	180	190

请用作图法（或回归法），求得Langmuir等温吸附方程，并求得S_m。（答案：Langmuir等温吸附方程，$C/S=0.0184+0.00439C$，$r=0.9980$，$S_m=227.8$mg/kg）。

8.德国某地，潜水被含砷的烟道冲洗水污染。1971年，地下水中As的平均值为22.7 mg/L，Fe^{2+}为0.2—140mg/L；1976.10—1977.5期间，将$KMnO_4$浓度为2000mg/L的水通过17个灌注孔注入含水层，共注入$KMnSO_4$ 29kg。结果地下水中As浓度迅速下降到0.06mg/L。问：（1）处理前（1971年），地下水中砷的存在形式；（2）注入$KMnO_4$后，地下水中砷的存在形式，地下水中砷浓度为什么迅速降低。

9.已知沉积物中的$f_{oc}=0.01$，三氯乙烯、四氯乙烯、林丹及DDT的$\lg K_{ow}$值分别为2.29、2.60、3.72和6.19。计算这四种有机化合物的K_{oc}和K_d值，并说明哪种有机化合物在沉积物中最易迁移，哪种最难迁移。〔提示：应用公式5.23及5.15；答案：三氯乙烯、四氯乙烯、林丹及DDT的K_{oc}及K_d值分别为（L/kg）：419.5、618.5、2515.8、55508.1和4.20、6.19、25.16、555.1〕。

10.为什么微生物（细菌和病毒）不会形成大面积的地下水污染？为什么地下水的微生物污染常出现在雨后？

11.下述为研究区的背景值（或背景区间值），以及水样A、B和C的实测浓度，请评价三个水样的污染程度（用综合污染指数法）。

12.地下水污染评价与地下水环境质量评价有何异同？

13.地下水水源地保护带中，一级防护带及二级附护带划分原则及方法有何异同？

14.地质环境元素丰度对人体健康有何影响？并举例说明。

水　　样	NO_3^-	硬　　度	Cl^-	Cr^{6+}
A	11	120	62	0.05
B	45	450	160	0.004
C	12	115	66	0.004
背景值	10—15	100—150	60—80	0.01

单位：mg/L。

参 考 文 献

〔1〕 河南省水文地质工程地质队，1979，地下肥水。地质出版社。

〔2〕 钟佐燊等，1984，北京市地下水硬度升高的化学机理探讨。《工程勘察》，第四期。

〔3〕 陈清、卢国理主编，1989，微量元素与健康。北京大学出版社。

〔4〕 环境科学编辑委员会，1980，中国百科全书（环境科学），中国大百科全书出版社。

〔5〕 世界卫生组织编（秦玉慧等译），1984，饮用水水质准则，第一卷（建议）。人民卫生出版社。

〔6〕 沈照理、许绍倬等编著，1989，中国饮用天然矿泉水，中国地质大学出版社。

〔7〕 汪祖仁、许绍倬编著，1988，中国矿泉与医疗，河南科学技术出版社。

〔8〕 Matthess. G., 1982. The Propertie of Groundwater. John Wiley and Sons, N.Y.

〔9〕 Fried, J. J., 1975. Groundwater Pollution. Elsevier Amsterdan.

〔10〕 Miller, D.W., and Scallf, M.R., 1974. New Protites for Groundwater Quality Protection. Ground Water, V. 12, No. 6, P.335—347.

〔11〕 Kreibler, C.W., 1975. Determining the Source of Nitrate in Ground Witer by Nitrogen Isotope Studies. Bureau of Economic Geology the Universty of Texas, Austin Texas.

〔12〕 Bouwer, H., 1979. Reative Solutes and Meterials. in: C.R. Lawrence et al. (eds.), Proceeding of the Groundwater Pollution Conference, Australian Goverment Publishing Service, Canberra.

〔13〕 Starr, R.C., and W. Gillham, 1989. Control of Denitrification in Shllow Unconfined Aquifer, in: Kobus and Kinjelbach (eds), Contaminant Transport in Grounwater.

〔14〕 Nadeau, J., 1982. Relationships between Mercury Pollution in stream, Groundwater, and Estuaries. in: International Symposium on Impact of Agricultural Activity on Groundwater. Prague Czechoslovakia, P. 261—271.

〔15〕 Dinh, T.D. et al., 1981. Transfer of Mercury into Alluviums from a River: Effect of Mercury berring Sludges on the Quality in the Region of Cernay, Alsace. in: Duijvenbooden, W.V. et al. (eds), Quality of Groundwater. Elsevier Scientific Publishing Compang, Netherlands, P.501—506.

〔16〕 Loch, J.P.G. et al., 1981. Beheviour of Heavy Metals in Soil Beneath a Landfill: Results of Model Experiments, in: Duijvenbooden, W.V. et al. (eds), Quality of Groundwater, Elsevier Scientific Publishing Company, Netherland, P. 545—565.

〔17〕 Hem, J.D., 1989. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (Third Edition). U.S. Goverment Printing Office, Washington.

〔18〕 Robertson, F.N., 1975. Hexavalent Chromium in the Ground Water in Paradise Velley, Arizona. Ground Water, V.13, No. 6. P. 516—527.

〔19〕 Bartlett, R.J., and J.M. Kimble, 1976, Behavior of Chromium in Soil: Hexavalent Form. J. Environ. Qual., V. 5, No. 4, P.383—386.

〔20〕 Stollenwerk, K.G., et al., 1985, Adsorption and Desorption of Hexavalent Chromiun in an Aquifer Near Tellrride, Colorado. J. Environ. Qual., V. 14, No. 1, P.150—155.

[21] Andersson, A.C., and C. Gedda, 1981. Ground Water Pollution by Arsenic. in: Duijvenbooden, W.V. et al. (eds), Quality of Groundwater, Elsevier Scientific Publishing Company, Netherland, P.217—224.

[22] Matthess, G., 1981. In Situs Treatment Arsenic Contaminated Groundwater. in: Duijverbooden, W.V. et al. (eds), Quality of Groundwater, Elsevier Scienstific Publishing Company, Netherlame', P.291—298.

[23] Frost, R.R., and R.A. Griffin, 1977. Effect of pH on Adsorption of Arsentie and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. V.41, P.53—60.

[24] Handa, B.K., 1975. Geochemistry and Genesis of Fluoride-Containing Groundwater in India. Ground Water, V.14, No.8, P.275—281.

[25] Freeze, R.A., and J.A. Cherry, 1979. Ground Water. Pientice-Hall Inc.

[26] Bower, C.A., and J.T. Hatcher, 1967. Adsorption of Fluoride by Soils and Minerals. Soil Sci., V.103, No.8, P.151—154.

[27] Omueti, J.A.I. et al., 1981. Fluoride Adsorption by Illinois Soil. J. Soil Sci., V.28, P. 564—562.

[28] Barcelona, M. et al., 1990, Contanmimation of Ground Water: Prevention, Assessment, Restoration.

[29] Pye, V.L. et al., 1983. Groundwater Contanmination in the United States. University of Pennsyvania Press Philadephia.

[30] Gabriel, B. and C.P. Gerba, 1984. Groundwater Pollution Microbiology.

[31] Rorberts, P.V.et al. 1982. Movment of Organic Contanminats in Groundwater: Implications for Water Supply. J. Am. Water Works Assoc., V.74, P.408—413.

[32] Chiou, C.T. et al., 1977. Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals. Environ. Sci. Tech., V.11, No.5, P.475—478.

[33] Chiou,C.T.,1980. Measurement and Interrelation of Octanol-Water Partition Coefficient and Water Solubility of Organic Chemicals. in: Test Protocals for Environmental Fate and Movment of Toxicants.

[34] Karickhoff, S.W. et al., 1979. Sorption of Hdrophobic Pollutants on Natural Sediments. Water Res. V.13, P.241—248.

[35] Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical Estimation of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils. Chemosphere, V.10, No.8, P.822—846.

[36] Brown, D.S. et al., 1981. Empirical Prediction of Organic Pollutants Sorption in Natural Sediments. J. Environ. Qual., V.10, P.382—386.

[37] Kenaga, E.E. et al., 1980. Relationship Between Water Solubility, Soil Sorption, Octanol-Water Partitioning and Concentration of Chemicals in Biota. Proc. Third Aquatic Toxicology Symposium.

[38] Schwarzenbach, R.P. et al., 1981. Transport of Nonporlar Organic Conpounds from Surface Water to Groundwater. Environ. Sci. Tech., V. 15, No.11, P.1360—1367.

[39] Welson, J.T. et al., 1981. Transport and Fate of Selected Organic Pollutants in a Sandy Soil. J. Environ. Qual., V. 10, No.4, P.501—506.

[40] Highland, W.R., 1988. Natural Microbial Degradation of Organic Contanminats in Seepage from a Refinery Wastewater Pond. in: Proceeding of the Ground Water Geochemistry Conference.

[41] Jackson, R.E., 1980. Aquifer Contanmination and Protection. Imprimerie de Manutention, Mayenne.

[42] Vierhuff, H., 1981. Classsification of Groundwater Resources for Regional Planning

with Regard to Their Vulnerability to Pollution, in Duijvenbooden, W.V. et al. (eds), Quality of Groundwater, Elsevier Scientific Publishing Compannny, Netherland, P.1101—1105.

[43] Penchev, P. et al., 1987. A Procedure and Nomograms for Designing Sanitary Protection Zones Around Water Wells. in, Quality of Groundwater.

[44] Hutchinson, N. 1974. Microbiological Aspects of Groundwater Pollution, in, Cole, J. A. (ed), Groundwater Pollution in Europe, Water Information Center, N.Y.P.167—162.

[45] Bowie, S.H.U. et al. (eds.) 1985. Environmental Geochemistry and Health.

[46] Thornton, I. (ed), 1983. Applied Environmental Geochemistry.

附录 1　标准状态下(25°C，1巴)某些物质的生成自由能(ΔG_f)及生成焓(ΔH_f)

化学式	名　　称	状态	ΔG_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)	来源
氢					
H^+		aq	0	0	1
氧					
O_2		aq	16.3	-17.1	1
O_2		g	0	0	1
OH^-		aq	-157.3	-230.0	1
H_2O		l	-237.2	-285.8	1
氯					
Cl^-		aq	-131.3	-167.2	1
硫					
H_2S		g	-33.5	-20.6	1
H_2S		aq	-27.9	-39.8	1
HS^-		aq	-12.1	-17.6	1
S^{2-}		aq	85.8	33.0	1
SO_4^{2-}		aq	-744.6	-909.2	1
碳					
CO_2		g	-394.4	-393.5	1
CO_2		aq	-386.5		2
H_2CO_3		aq	-623.2	-699.6	1
HCO_3^-		aq	-586.8	-692.0	1
CO_3^{2-}		aq	-527.9	-677.1	1
氮					
NH_3		g	-16.5	-46.1	1
NH_3		aq	-26.6	-80.3	1
NH_4^+		aq	-79.4	-132.5	1
NO_2^-		aq	-37.2	-104.6	1
NO_3^-		aq	-111.3	-207.3	1
砷					
H_3AsO_4		aq	-766.0	-898.7	1
$H_2AsO_4^-$		aq	-748.5	-904.5	1
$HAsO_4^{2-}$		aq	-707.1	-898.7	1
AsO_4^{3-}		aq	-636.0	-870.3	1
$H_2AsO_3^-$		aq	-587.4		1
磷					
PO_4^{3-}		aq	-1018.8	-1277.4	1
HPO_4^{2-}		aq	-1089.3	-1292.1	1
$H_2PO_4^-$		aq	-1030.4	-1296.3	1
氟					
F^-		aq	-278.8	-332.6	1
HF		aq	-296.8	-320.0	1
HF_2^-		aq	-578.1	-650.0	1

化学式	名　称	状态	ΔG_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)	来源
铬					
Cr^{3+}		aq	-215.5	-256.0	1
$Cr_2O_7^{2-}$		aq	-1301.0	-1490.0	3
CrO_4^{2-}		aq	-727.9	-881.1	3
$HCrO_4^-$		aq	-764.8	-878.2	3
Cr_2O_3	绿铬矿	c	-1053.0	-1135	3
$Cr_2(OH)_3$					
硅					
H_4SiO_4		aq	-1307.9	-1457.3	4
$H_2SiO_4^{2-}$		aq	-1184.5		4
$H_3SiO_4^-$			-1251.4	-1431.3	4
SiO_2	石　英	c	-856.7	-910.9	1
SiO_2		nc	-850.7	-903.5	1
SiO_2	方英石	c	-855.9	-909.5	1
SiO_2	鳞石英	c	-855.3	-909.1	1
硒					
SeO_3^{2-}		aq	-369.9	-509.2	1
$HSeO_3^-$		aq	-431.5	-514.5	1
H_2SeO_3		aq	-426.2	-507.5	1
SeO_4^{2-}		aq	-441.4	-599.1	1
$HSeO_4^-$		aq	-452.3	-581.6	1
钠					
Na^+		aq	-261.9	-240.3	5
$NaCl$	石　盐	c	-384.2	-411.2	3
Na_2SO_4	无水芒硝	c	-1269.8	-1387.8	3
$Na_2SO_4 \cdot H_2O$	芒　硝	c	-3646.4	-4327.1	3
$NaHCO_3$	苏打石	c	-851.9	-947.7	6
$NaHCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$	天然碱	c	-2386.6		6
$NaHCO_3^{0}$		aq	-847.5		6
$NaCO_3^-$		aq	-797.2		6
$NaSO_4^-$		aq	-1009.9		7
$NaAlSi_3O_8$	钠长石	c	-3708.3	-3931.6	
钾					
K^+		aq	-282.5	-252.2	5
KCl	钾石盐	c	-408.6	-436.5	3
$KAlSi_3O_8$	钾长石	c	-3746.2	-3971.4	3
$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	白云母	c	-5600.7	-5976.8	3
KSO_4^-		aq	-1029.7		6
钙					
Ca^{2+}		aq	-553.54	-542.83	3
$CaCO_3$	方解石	c	-1128.8	-1207.4	3
$CaCO_3$	文　石	c	-1127.8	-1207.4	3
$CaMg(CO_3)_2$	白云石	c	-2161.7	-2324.5	3
$CaSO_4$	硬石膏	c	-1321.7	-1434.1	3

续表

化学式	名　　称	状态	ΔG_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)	来源
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	石　膏	c	−1797.2	−2022.6	3
$Ca_5(PO_4)_3OH$	羟磷灰石	c	−6338.3	−6721.6	3
$CaAl_2Si_2O_8$	钙长石	c	−3992.8	−4216.5	4
$CaMg(SiO_3)_2$	透辉石	c	−3029.2	−3203.3	4
$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	透闪石	c	−11592.6	−12319.7	4
CaF_2	萤　石	c	−1162.3	−1214.6	9
$CaHCO_3^+$		aq	−1148.0		7
$CaCO_3^0$		aq	−1100.1		7
$CaSO_4^0$		aq	−1308.9		7
镁					
Mg^{2+}		aq	−454.8	−466.8	3
$Mg(OH)_2$	水镁石	c	−833.5	−924.5	3
$MgCO_3$	菱镁矿	c	−1029.5	−1113.3	3
$MgSO_4^0$		aq	−1210.0		7
$MgHCO_3^+$		aq	−1048.5		7
$MgCO_3^0$		aq	−1002.5		7
铁					
Fe^{2+}		aq	−78.9	−89.1	1
Fe^{3+}		aq	−10.5	−47.7	6
FeS_2	黄铁矿	c	−160.2	−171.5	3
FeS	磁黄铁矿	c	−101.3	−101.0	3
FeS		nc	−89.1		7
Fe_3O_4	磁铁矿	c	−1012.6	−1115.7	3
$FeCO_3$	菱铁矿	c	−666.7	−737.0	3
Fe_2O_3	赤铁矿	c	−742.7	−824.6	3
FeO(OH)	针铁矿	c	−488.6	−559.3	3
$Fe(OH)_3$		nc	−696.6	−823.0	3
$Fe(OH)_2$		nc	−486.6	−569.0	1
锰					
Mn^{2+}		aq	−228.0	−220.7	3
MnO_2	软锰矿	c	−465.1	−520.0	3
$MnCO_3$	菱锰矿	c	−816.0	−889.3	3
$MnCO_3$	（沉淀物）	nc	−813.5		8
MnS	硫锰矿	c	−218.1	−213.8	3
$Mn(OH)_2$	（沉淀物）	nc	−616.0		
锶					
Sr^{2+}		aq	−559.4	−545.8	3
$SrCO_3$	菱锶矿	c	−1137.6	−1218.7	3
$SrSO_4$	青天石	c	−1341.0	−1453.2	3
钡					
Ba^{2+}		aq	−560.7	−537.6	3
$BaCO_3$	重毒石	c	−1132.2	−1211.0	3
$BaSO_4$	重晶石	c	−1362.0	−1473.0	3

化学式	名　　称	状态	ΔGf (kJ/mol)	ΔHf (kJ/mol)	来源
铜					
Cu^{2+}		aq	-65.5	-64.8	1
CuS	铜 兰	c	-53.6	-53.1	1
Cu_2S	辉铜矿	c	-86.2	-79.5	1
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	孔雀石	c	-893.7	-1051.4	1
铅					
Pb^{2+}		aq	-24.4	-1.67	1
PbS	方铅矿	c	-98.7	-100.4	1
$PbCO_3$	白铅矿	c	-625.5	-699.1	1
$PbSO_4$		c	-813.2	-920.0	1
锌					
Zn^{2+}		aq	-147.0	-153.9	1
ZnS	闪锌矿	c	-198.3	-262.9	
$ZnCO_3$	菱锌矿	c	-731.6	-812.3	1
镉					
Cd^{2+}		aq	-77.6	-75.9	3
$CdCO_3$	菱镉矿	c	-669.4	-750.6	3
汞					
Hg^{2+}		aq	-164.4	-171.0	1
HgS	黑辰砂	c	-43.3	-46.7	1
Hg_2^{2+}		aq	-153.6	-172.4	1
Hg_2Cl_2	汞 膏	c	-210.8	-265.2	1
银					
Ag^{+}		aq	77.1	105.6	1
AgCl	绿银矿	c	-109.8	-127.1	1
镍					
Ni^{2+}		aq	-45.6	-54.0	3
NiS	针镍矿	c	-86.2	-84.9	3
NiO	绿镍矿	c	-211.6	-239.7	3
钴					
Co^{2+}		aq	-54.4	-58.2	3
$Co(OH)_2$	（沉淀物）	nc	-450		1

来源：1.Wagman et al.(1968)；2.Rossini et al.(1952)；3.Robie et al.(1978)；4.Helgeson et al.(1978)；5.COTADA；6.Garrels and Christ(1965)；7.Berner(1971)；8.Latimer(1953)。9.中国科学院贵阳地球化学研究所，1977，简明地球化学手册。科学出版社。

注：g——气态；c——固态（晶质）；nc——固态（非晶质）。

附录 2 某些物质在水中的溶度积常数(25°C,1巴)

化学式	名称	状态	反应	pK	来源
$CaCO_3$	方解石	c	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8.4	1
$CaCO_3$	文石	c	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8.2	2
CaF_2	萤石	c	$CaF_2 = Ca^{2+} + 2F^-$	10.53	3
$Ca_5(PO_4)_3OH$	羟磷灰石	c	$Ca_5(PO_4)_3OH = 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$	59.42	4
$Ca_5(PO_4)_3F$	氟磷灰石	c	$Ca_5(PO_4)_3F = 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + F^-$	67.24	4
$CaSO_4$	硬石膏	c	$CaSO_4 = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	4.64	4
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	石膏	c	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	4.85	4
$CaAl_2Si_2O_8$	钙长石	c	$CaAl_2Si_2O_8 + 8H_2O = Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 2H_4SiO_4^0$	19.42	4
$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	透闪石	c	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 22H_2O = 2Ca^{2+} + 5Mg^{2+} + 8H_4SiO_4^0 + 14OH^-$	139.43	4
$CaMg(CO_3)_2$	白云石	c	$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	17.00	1
$MgCO_3$	菱镁矿	c	$MgCO_3 = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	8.03	4
$Mg(OH)_2$	水镁石	c	$Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2OH^-$	11.20	4
$CaHCO_3^+$		aq	$CaHCO_3^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.01	5
$CaCO_3^0$		aq	$CaCO_3^0 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	3.22	6
$CaSO_4^0$		aq	$CaSO_4^0 = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	2.31	12
$MgHCO_3^+$		aq	$MgHCO_3^+ = Mg^{2+} + HCO_3^-$	0.95	7
$MgCO_3^0$		aq	$MgCO_3^0 = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	3.40	15
$MgSO_4^0$		aq	$MgSO_4^0 = Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	2.36	13
$NaAlSi_3O_8$	钠长石	c	$NaAlSi_3O_8 + 8H_2O = Na^+ + Al(OH)_4^- + 3H_4SiO_4^0$	18.00	4
$NaHCO_3^0$		aq	$NaHCO_3^0 = Na^+ + HCO_3^-$	-0.25	14
$NaCO_3^-$		aq	$NaCO_3^- = Na^+ + CO_3^{2-}$	1.27	15
$NaSO_4^-$		aq	$NaSO_4^- = Na^+ + SO_4^{2-}$	0.72	8
$KAlSi_3O_8$	钾长石	c	$KAlSi_3O_8 + 8H_2O = K^+ + Al(OH)^- + 3H_4SiO_4^0$	20.57	4
$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	白云母	c	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 12H_2O = K^+ + 3Al(OH)_4^- + 3H_4SiO_4^0 + 2H^+$	49.10	4
KSO_4^-		aq	$KSO_4^- = K^+ + SO_4^{2-}$	0.96	8
SiO_2	石英	c	$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4^0$	4.00	4
SiO_2	方英石	c	$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4^0$	3.59	4
$FeCO_3$	菱铁矿	c	$FeCO_3 = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	10.60	9
FeS_2	黄铁矿	c	$FeS_2 + 2H^+ = Fe^{2+} + 2HS^-$	26.7	10
Fe_3O_4	磁铁矿	c	$Fe_3O_4 + 8H^+ = 3Fe^{3+} + 4H_2O$	9.57	4
Fe_2O_3	赤铁矿	c	$Fe_2O_3 + 6H^+ = 2Fe^{3+} + 3H_2O$	4.01	4
$Fe(OH)_3$		c	$Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3OH^-$	37.4	12
$Fe(OH)_3$		nc	$Fe(OH)_3 = Fe^{3+} + 3OH^-$	37.10	9
FeS		c	$FeS + H^+ = Fe^{2+} + HS^-$	18.80	10
$FeO(OH)$	针铁矿	c	$FeO(OH) + H_2O = Fe^{3+} + 3OH^-$	41.2	9
MnS	硫锰矿	c	$MnS = Mn^{2+} + S^{2-}$	12.8	10
MnS	(沉淀物)	nc	$MnS = Mn^{2+} + S^{2-}$	15.7	10
$SrCO_3$	菱锶矿	n	$SrCO_3 = Sr^{2+} + CO_3^{2-}$	11.79	4
$SrCO_4$	天青石	n	$SrSO_4 = Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	6.35	4
$BaCO_3$	重毒石	c	$BaCO_3 = Ba^{2+} + CO_3^{2-}$	8.09	3
$BaSO_4$	重晶石	c	$BaSO_4 = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	9.97	3

续表

化学式	名称	状态	反应	PK	来源
CuS	铜兰	c	$CuS = Cu^{2+} + S^{2-}$	46.70	11
$CuCO_3$		c	$CuCO_3 = Cu^{2+} + CO_3^{2-}$	9.86	11
PbS	方铅矿	c	$PbS = Pb^{2+} + S^{2-}$	28.20	10
$PbCO_3$	白铅矿	c	$PbCO_3 = Pb^{2+} + CO_3^{2-}$	13.10	2
ZnS	闪锌矿	c	$ZnS = Zn^{2+} + S^{2-}$	25.20	10
$ZnCO_3$	菱锌矿	c	$ZnCO_3 = Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	10.22	11
HgS	辰砂	c	$HgS = Hg^{2+} + S^{2-}$	53.6	10
$HgCO_3$		c	$HgCO_3 = Hg^{2+} + CO_3^{2-}$	16.05	11
CdS		c	$CdS = Cd^{2+} + S^{2-}$	27.2	10
$CdCO_3$	菱镉矿	c	$CdCO_3 = Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	11.30	2
NiS	针镍矿	c	$NiS = Ni^{2+} + S^{2-}$	26.00	11
AgCl	绿银矿	c	$AgCl = Ag^{+} + Cl^{-}$	9.77	12

注：(1)$pK = \lg K$；(2)符号c、nc、aq分别代表晶质、非晶质及水溶液三种状态

来源：1 Langmuir(1971)；2.Sillen(1964)；3.Hodgman(1958)；4.Truesdell(1974)；5.Jacobson and Langmuir(1974)，$pK(CaHCO_3^+) = -2.95 + 0.0133T$，$T$为绝对温度；6.Larson and Sallo(1973)，$pK(CaCO_3^0) = -30.845 + 4773 + T + 0.06056T$，$T$为绝对温度；7.Hostetler(1963)；8.Jenkins and Monk (1950)；9.Langmuir(1969)；10.Leckie and James(1974)；11.D'Ans and Lax(1971)；12.Haberer. (1969a)，$\lg K(CaSO_4^0) = -2.20 - 0.0044t$，$t$为温度(°C)；13.Jones and Monk(1952)，$\lg K(MgSO_4^0) = -2.03 - 0.0132t$，$t$为温度，°C；14.Garrels and Thompson(1962)；15.Garrels et al.(1960)。

附录 3　生活饮用水卫生标准（中华人民共和国国家标准GB5749—85）

项　　　目	标　　　准	
一、感观性状及一般化学指标		
色	色度不超过15度，并不得呈现其它异色	
混浊度	不超过 3 度，特殊情况不超过 5 度	
嗅和味	不得有异嗅、异味	
肉眼可见物	不得含有	
pH	6.5—8.5	
总硬度（以$CaCO_3$计）	450	mg/L
铁	0.3	mg/L
锰	0.1	mg/L
铜	1.0	mg/L
锌	1.0	mg/L
挥发酚类（以苯酚计）	0.002	mg/L
阴离子合成洗涤剂	0.3	mg/L
硫酸盐	250	mg/L
氯化物	250	mg/L
溶解性总固体	1000	mg/L
二、毒理学指标		
氟化物	1.0	mg/L
氰化物	0.05	mg/L
砷	0.05	mg/L
硒	0.01	mg/L
汞	0.001	mg/L
镉	0.01	mg/L
铬（六价）	0.05	mg/L
铅	0.05	mg/L
银	0.05	mg/L
硝酸盐（以氮计）	20	mg/L
氯仿*	60	μg/L
四氯化碳*	3	μg/L
苯并(a)芘*	0.01	μg/L
滴滴涕*	1	μg/L
六六六*	5	μg/L
三、细菌学指标		
细菌总数	100	个/mL
总大肠菌群	3	个/L
游离余氯	在接触3分钟后应不低于0.3mg/L。集中式供水除出厂水应符合上述要求外，管网末稍水不应低于0.05mg/L	
四、放射性指标		
总α 放射性	0.1	Bq/L
总β放射性	1	Bq/L

* 试行标准。

附录 4 饮用天然矿泉水标准

（中华人民共和国国家标准GB8537—87）

1.主题内容与适应范围

1.1 本标准规定了饮用天然矿泉水的开发利用依据和水质、产品的要求。

1.2 本标准适用于所有的饮用天然矿泉水及其瓶装产品。

2.引用标准

GB8538.1～8538.63—87《饮用天然矿泉水检验方法》。

GB7718—87《食品标签通用标准》。

3.说明

3.1 饮用天然矿泉水是一种矿产资源，是来自地下深部循环的天然露头或经人工揭露的深部循环的地下水。

3.2 以含有一定量的矿物盐或微量元素，或二氧化碳气体为特征，在通常的情况下，其化学成分、流量、温度等动态相对稳定。

3.3 应在保证原水卫生细菌学指标安全的条件下开采和灌装，在不改变天然矿泉水的特性和主要成分条件下，允许暴气、倾析、过滤和除去或加入二氧化碳。

4.技术要求

4.1 饮用天然矿泉水的界限指标见表1。

表 1

项 目	指标(mg/L)	项 目	指标(mg/L)
锂 ≥	0.2	偏硅酸 ≥	25
锶 ≥	0.2	硒 ≥	0.01
锌 ≥	0.2	游离二氧化碳≥	250
溴 ≥	1	矿化度 ≥	1000
碘 ≥	0.2		

注：凡符合表1各项指标之一者，可称为饮用天然矿泉水，但锶在0.2—0.4mg/L范围和偏硅酸含量在25—30mg/L范围，各自都必须具有水温在20°C以上或水的同位素测定年龄在10年以上的附加条件，方可称为饮用天然矿泉水。

4.2 感观要求

4.2.1 色：色度不超过15度，并不呈其他异色。

4.2.2 混浊度：不超过5度。

4.2.3 嗅和味：不得有异嗅、异味，应具有本矿泉水的特征性口味。

4.2.4 肉眼可见物：不得含有异物，允许有极少量的天然矿物盐沉淀。

4.3 某些元素和组分的限量指标见表2。

4.4 污染物指标见表3。

4.5 微生物指标见表4。

表 2

项目		指标		项目		指标	
锂	<	5	mg/L	汞	<	0.001	mg/L
锶	<	5	mg/L	银	<	0.05	mg/L
碘	<	1	mg/L	硼（以H_3BO_3计）	<	30	mg/L
锌	<	5	mg/L	硒	<	0.05	mg/L
铜	<	1	mg/L	砷	<	0.05	mg/L
钡	<	5	mg/L	氟化物（以F^-计）	<	2.5	mg/L
镉	<	0.01	mg/L	耗氧量（以O_2计）	<	3	mg/L
铬（Ⅳ）	<	0.05	mg/L	硝酸盐（以NO_3^-计）	<	45	mg/L
铅	<	0.05	mg/L	镭226放射性	<	1.1	Bq/L

表 3

项目	指标		项目	指标	
酚类化合物（以苯酚计）<	0.002	mg/L	亚硝酸盐（以NO_2^-计）<	0.005	mg/L
氰化物（以CN^-计） <	0.01	mg/L	总β活性 <	1.5	Bq/L

表 4

项目	指标
细菌总数 <	100个/mL
大肠菌群 <	3个/L

5. 试验方法

见GB8538.1～8538.63—87。

6. 检验规则（略）